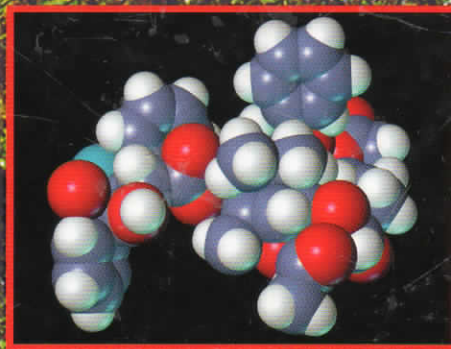


GRAHAM SOLOMONS
CRAIG FRYHLE



Organik Kimya


7. Basımdan Çeviri

Çeviri Editörleri:

Gürol Okay
Yılmaz Yıldırım



ORGANİK BİLEŞİKLERİN ÖNEMLİ AİLELERİ

| | Aile | | | | | | |
|------------------|--|---|--|---|---|--|--|
| | Alkan | Alken | Alkin | Aromatik | Haloalkan | Alkol | Eter |
| Fonksiyonel Grup | $\begin{array}{c} \text{C}-\text{H} \\ \text{ve} \\ \text{C}-\text{C} \\ \text{bağları} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ | $-\text{C}\equiv\text{C}-$ | Aromatik Halka | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\ddot{\text{X}}: \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$ |
| Genel Formül | RH | $\begin{array}{l} \text{RCH}=\text{CH}_2 \\ \text{RCH}=\text{CHR} \\ \text{R}_2\text{C}=\text{CHR} \\ \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{l} \text{RC}\equiv\text{CH} \\ \text{RC}\equiv\text{CR}' \end{array}$ | ArH | RX | ROH | ROR' |
| Özel Örnek | CH_3CH_3 | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | $\text{HC}\equiv\text{CH}$ |  | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | CH_3OCH_3 |
| IUPAC Adı | Etan | Eten | Etin | Benzen | Kloro- etan | Etanol | Metoksi- metan |
| Yaygın Adı | Etan | Etilen | Asetilen | Benzen | Etil klorür | Etil alkol | Dimetil eter |



| Aile | | | | | | |
|--|--|--|--|---|---|-------------------------------------|
| Amin | Aldehit | Keton | Karboksilik Asit | Ester | Amit | Nitril |
| $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\ddot{\text{N}}- \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$ | $\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{C}- \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{C}-\ddot{\text{N}}- \\ \end{array}$ | $-\text{C}\equiv\text{N}:$ |
| $\begin{array}{c} \text{RNH}_2 \\ \text{R}_2\text{NH} \\ \text{R}_3\text{N} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCH veya} \\ \text{RCHO} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCR}' \text{ veya} \\ \text{RCOR}' \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCOH veya} \\ \text{RCOOH veya} \\ \text{RCO}_2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCOR}' \text{ veya} \\ \text{RCOOR}' \text{ veya} \\ \text{RCO}_2\text{R}' \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCNH}_2 \\ \text{O} \\ \\ \text{RCNHR}' \\ \text{O} \\ \\ \text{RCNR}'\text{R}'' \end{array}$ | RCN |
| CH_3NH_2 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \\ (\text{CH}_3\text{CHO}) \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ (\text{CH}_3\text{COCH}_3) \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COH} \\ (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COCH}_3 \\ (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3) \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \\ (\text{CH}_3\text{CONH}_2) \end{array}$ | $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ |
| Metan-amin | Etanal | Propanon | Etanoik Asit | Metil etanoat | Etanamit | Etannitril |
| Metil-amin | Asetal-dehit | Aseton | Asetik Asit | Metil asetat | Asetamit | Asetonitril |

PROTON KİMYASAL KAYMALARI (YAKLAŞIK)

PROTON TÜRÜ KİMYASAL KAYMA, δ (ppm)

| | |
|--|---------|
| 1° Alkil, RCH_3 | 0.8–1.0 |
| 2° Alkil, RCH_2R | 1.2–1.4 |
| 3° Alkil, R_3CH | 1.4–1.7 |
| Allilik, $\text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ | 1.6–1.9 |

| | |
|---------------------------------------|---------|
| Benzilik, ArCH_3 | 2.2–2.5 |
| Alkil klorür, RCH_2Cl | 3.6–3.8 |
| Alkil bromür, RCH_2Br | 3.4–3.6 |
| Alkil iyodür, RCH_2I | 3.1–3.3 |
| Eter, ROCH_2R | 3.3–3.9 |
| Alkol, HOCH_2R | 3.3–4.0 |
| Keton, RCCH_3 | 2.1–2.6 |

| | |
|--------------------------------|---------|
| Aldehit, $\text{RCH}=\text{O}$ | 9.5–9.6 |
|--------------------------------|---------|

| | |
|---|---------|
| Vinilik, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | 4.6–5.0 |
|---|---------|

| | |
|--|---------|
| Vinilik, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ | 5.2–5.7 |
|--|---------|

| | |
|------------------------|---------|
| Aromatik, ArH | 6.0–9.5 |
|------------------------|---------|

| | |
|---------------------------------------|---------|
| Asetilenik, $\text{RC}\equiv\text{C}$ | 2.5–3.1 |
|---------------------------------------|---------|

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| Alkol hidroksili, ROH | 0.5–6.0 ^a |
|--------------------------------|----------------------|

| | |
|-----------------------------|--------------------|
| Karboksilik, RCOOH | 10–13 ^a |
|-----------------------------|--------------------|

| | |
|------------------------|----------------------|
| Fenolik, ArOH | 4.5–7.7 ^a |
|------------------------|----------------------|

| | |
|-------------------------------|----------------------|
| Amino, $\text{R}-\text{NH}_2$ | 1.0–5.0 ^a |
|-------------------------------|----------------------|

^aBu protonların kimyasal kaymaları farklı çözücülerde ve sıcaklık ve derişimle değişir.

KARBON-13 KİMYASAL KAYMALARI (YAKLAŞIK)

KARBON ATOMU TÜRÜ KİMYASAL KAYMA, δ (ppm)

| | |
|------------------------------------|-------|
| 1° Alkil, RCH_3 | 0–40 |
| 2° Alkil, RCH_2R | 10–50 |
| 3° Alkil, RCH_2R_2 | 15–50 |

| | |
|--|-------|
| Alkil halojenür veya amin, $-\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, veya $\text{N}-$) | 10–65 |
|--|-------|

| | |
|--|-------|
| Alkol veya eter, $-\text{C}-\text{O}-$ | 50–90 |
|--|-------|

| | |
|--------------------------|-------|
| Alkin, $-\text{C}\equiv$ | 60–90 |
|--------------------------|-------|

| | |
|------------------------------|---------|
| Alken, $-\text{C}=\text{C}-$ | 100–170 |
|------------------------------|---------|

| | |
|--|---------|
| Aril,  | 100–170 |
|--|---------|

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Nitriller, $-\text{C}\equiv\text{N}$ | 120–130 |
|--------------------------------------|---------|

| | |
|---|---------|
| Amitler, $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$ | 150–180 |
|---|---------|

| | |
|---|---------|
| Karboksilik asitler, esterler, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ | 160–185 |
|---|---------|

| | |
|--|---------|
| Aldehitler, ketonlar $-\text{C}(=\text{O})-$ | 182–215 |
|--|---------|

Organik Bakış CD'si



Organik kimyadaki temel kavramları canlandırabilmeleri ve anlamaları amacıyla öğrencilere, bu kitapla birlikte yardımcı bir CD verilmiştir.

1. KAVRAMA ÜNİTELERİ *Organik Bakış CD'si*, bilgisayar grafikleriyle ve canlandırmalarla işitsel ve görsel olarak, organik kimyadaki temel anahtar konuların anlaşılmasında yardımcı olmak amacıyla verilmiştir. Bazıları canlandırılmış 50 adet 3D "Kavram Ünitesi" aşağıdakilerin anlatılması-na yardımcı olabilir:

- maddenin tanecik (mikroskopik) görünüşü,
- karmaşık üç boyutlu yapı ve ilişkileri,
- dinamik işlemler.

Aşağıdaki konulara özel olarak ağırlık verilmiştir:

- atomik ve moleküler orbitaller ve kimyasal bağlanma,
- stereokimya (3 boyutlu yapı) ve konformasyon (molekül şekilleri),
- moleküller arası kuvvetler ve fiziksel özellikler,
- organik tepkimeler ve tepkime mekanizmaları,
- karmaşık biyokimyasal moleküler yapılar.

2. CANLANDIRMALI GRAFİKLER *Organik Bakış CD'si*, 60'tan fazla canlandırılmış sunuş ve diğer özel ders grafikleri ve yapılarla birlikte ilgi çekici bir çok molekülün 3 boyutlu filmlerini de içerir (örneğin doymuş bir yağ molekülü ya da bir taç eterle kompleksleşme).

Organik Kimya, 7. Baskıda, moleküllerin renkli grafikleri 3 boyutlu şekilde verilmiştir ve bu grafikler, Cray Fryhte tarafından hazırlanan Spartan® kuantum mekaniği hesaplamaları yazılımı esas alınarak hazırlanmıştır. Moleküler orbitaller, yüzeylerdeki elektron yoğunluğu ve elektrostatik potansiyel değişimlerinin doğru olarak yeni grafik gösterimlerle sunulması bu baskıya çok yüksek seviyede bilimsel yenilik getirmiştir.

3. 3 BOYUTLU MODELLER 400'den fazla 3 boyutlu molekül modeli *Organik Bakış CD'si*nde mevcuttur. Bunlar metinde bahsedildikleri yerlere ilişkilendirilmiştir. Bunlar, çok bilinen Rasmol® bilimsel görselleştirici yazılımları kullanarak (yazar Roger Sayle'in izniyle) öğrenci araştırmaları için otomatik olarak açılmaktadır.

Yazılım ve özel model dosyaları, çeşitli modellerle ilgili (zincir yapısı, tüp, top-çubuk, uzay doldurma modelleri) özel renk şemaları, öğrencilere molekülleri ayırt edebilme ve biyomoleküller arasında seçim yapabilme (omurga, sarmal yapı, şerit) imkanını sağlar.

4. BİRBİRİYLE BAĞLANTILI ALIŞTIRMALAR 3 Boyutlu modeller çeşitli şekillerde işlenebilir. Birbiriyle bağlantılı 20 alıştırma kullanılarak, molekül yapıları, stereokimya ve konformasyon esasları üzerinde öğrencilere yapıyla ilgili dersler verilebilir. (Bu türde daha fazla alıştırma yapmak isteyen öğrenciler, CD'de ayrı bir yerde "Alıştırmalar" olarak verilen bir bölümden 3 boyutlu Model Alıştırma Kılavuzuna ulaşabilirler.)

5. ALIŞTIRMA/TEKRAR Tekrar için yeni kaynaklar (internetten ulaşılabilir), birbiriyle bağlantılı çalışmalar için Gerekli Yardımlar ve Dersler de ilave edilmiştir. Bu kısım, öğrencilere, bu derste başarılı olabilmeleri için kendilerine gerekli olan becerileri denemede yardımcı olması amacıyla düzenlenmiştir. Bu kısım, öğrencilerin, kimyasal dönüşümler için yapıları ve reaktifleri canlandırabilmeleri ve yazabilmeleri, tepkimelerdeki temel kalıpları uygulayarak ana ürünleri tahmin edebilmeleri veya gerekli başlangıç maddelerini ve organik tepkimelerin mekanizmalarını bulabilmeleri için düzenlenmiştir.

6. İR ÖĞRETİCİSİ *Organik Bakış CD'si*nde önemli bir İR öğretici yazılımı da yer almaktadır. Bu yazılım, *Organik Kimya 7. Baskıdaki* spektroskopik kavramları değerlendirmedeki gelişmeleri desteklemede yardımcı olur. İR öğreticisi, infrared spektroskopisiyle ilgili teorik canlandırmalar sunar ve öğrencilere İR spektroskopisi ile ilgili alıştırmaları yapmalarını sağlar, ayrıca bazı bileşiklerin İR spektrumlarını verir. Gösterimli spektrum, bir pik üzerinde sabitleme yapıldığında (hareket dondurulduğunda) titreşim hareketini, titreşim düzenlenmesini ve canlandırılmasını beraberce gösterir. Öğrenciler de kolayca karşılaştırmalar yapabilir ve bir infrared spekturumunu hızlı bir şekilde analiz edebilme yeteneği kazanırlar.



ORGANİK KİMYA

7. Basımdan Çeviri

T. W. Graham Solomons

University of South Florida

Craig B. Fryhle

Pacific Lutheran University

TÜRKİYE
AYRIL



ORGANİK KİMYA

7. Basımdan Çeviri

T. W. Graham Solomons

University of South Florida

Craig B. Fryhle

Pacific Lutheran University

Çeviri Editörleri:

Gürol Okay *Hacettepe Üniversitesi*

Yılmaz Yıldırım *Gazi Üniversitesi*

Çeviri Kurulu:

Ahmet Akar, Prof. Dr.
Hüseyin Anıl, Prof. Dr.
Orhan Bilgiç, Prof. Dr.
Sevim Bilgiç, Prof. Dr.
Necdet Coşkun, Prof. Dr.
İsmail Gümrükçüoğlu, Prof. Dr.
İbrahim Karataş, Prof. Dr.
Gürol Okay, Prof. Dr.
Atilla Öktemer, Prof. Dr.
Refik Özkan, Prof. Dr.
Hasan Seçen, Prof. Dr.
Mustafa Toprak, Prof. Dr.
Tahsin Uyar, Prof. Dr.
Nurettin Yaylı, Prof. Dr.
Mustafa Yılmaz, Prof. Dr.
Yılmaz Yıldırım, Prof. Dr.
Ayşe Yusufoglu, Prof. Dr.

İstanbul Teknik Üniversitesi
Ege Üniversitesi, İzmir
Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir
Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir
Uludağ Üniversitesi, Bursa
19 Mayıs Üniversitesi, Samsun
Selçuk Üniversitesi, Konya
Hacettepe Üniversitesi, Ankara
Ankara Üniversitesi
Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas
Atatürk Üniversitesi, Erzurum
Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir
Gazi Üniversitesi, Ankara
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon
Selçuk Üniversitesi, Konya
Gazi Üniversitesi, Ankara
İstanbul Üniversitesi



Literatür Yayınları: 84

Organic Chemsty

Seventh Edition

T. W. Graham Solomons - Craig B. Fryhle

Organik Kimya

Yedinci Basımdan Çeviri

T. W. Graham Solomons - Craig B. Fryhle

Çeviri Editörleri: Gürol Okay - Yılmaz Yıldırım

Genel Yayın Yönetmeni: Kenan Kocatürk

Dizayn: Emel Atik – Hanife Dinler

Dizgi: Gurur Çetinkaya

Baskı: Mart Matbaacılık

ISBN: 975-8431-87-0

Copyright © 2000 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, scanning or otherwise.

Copyright © 2002 **Literatür:** Yayıncılık

Bu kitabın Türkçe yayın hakları Literatür Yayıncılık, Dağıtım, Pazarlama, San. ve Tic. Ltd. Şti.'ne aittir.

Kitabın tamamı veya bir bölümü hiçbir biçimde çoğaltılamaz, dağıtılamaz,
yeniden elde edilmek üzere saklanamaz.

**LİTERATÜR: YAYINCILIK, DAĞITIM,
PAZARLAMA, SANAYİ VE TİCARET LTD. ŞTİ.**

İstiklal Caddesi, No: 133 Kat: 1-2 Tr-80071

Beyoğlu, İstanbul, Türkiye

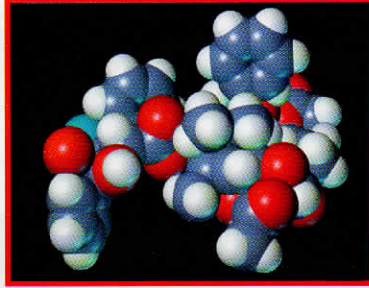
T 0(212) 292 4120

F 0(212) 245 5987

E literatur@literaturkitabevi.com.tr

W literaturkitabevi.com.tr

Önsöz



Her yeni baskıda olduğu gibi sadece tek bir amaç vardır:

*organik kimyanın konularını
öğrencilere ve kitaba lâıyk bir şekilde
anlaşılr biçimde ortaya koymak.*

DÜZENLEME

Organik kimyaya yaklaşımımızda ana temamız yapı ve etkinlik arasındaki ilişkiyi vurgulamaktır. Bunu başarmak için; geleneksel yaklaşım olan fonksiyonel gruplarının özelliklerini, tepkime mekanizmalarıyla birleştirme yolunu esas olarak aldık. Bizim felsefemiz mekanizmaları vurgulamak ve mümkün olduğu kadar yaygın ve sık olarak bunları vermek, aynı zamanda birçok bölümün esas olarak fonksiyonel grupların birleştirici özelliklerini kullanmaktır.

Plânlamamızda ana tema, öğrencilere organik kimyanın ne olduğunu öğretmektir. Mekanizma yaklaşımımız ise olayın nasıl gerçekleştiğini öğrencilere göstermektir. Fırsat oldukça bu olayların canlılarda ve çevremizdeki fiziksel olaylarda da olduğunu göstermektir.

Öğrenciler için en önemli olanı, yapıyı–melezleşme ve geometrisini, sterik önlemeyi, elektronegatifliği, polarlığı, formal yük kavramını tam olarak anlamak, böylece mekanizmaların nasıl olacağını sezebilmek, yani fikir yürütebilmektir. Bölüm 1 ve Bölüm 2’de bu başlıklarla başlayıp önemli fonksiyonel grupları ve bu yeni baskıda İR spektroskopisini veriyoruz. Ayrıca yeni olarak, öğrencilerin yapıları anlamalarını kolaylaştırmak amacıyla kitap boyunca elektron yoğunluk yüzey modelleri ve elektrostatik potansiyel haritaları ekledik.

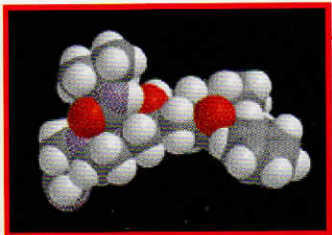
Mekanizma ile ilgili çalışmalarımıza Bölüm 3’te asit–baz kimyasıyla başlayacağız. Çünkü asit–baz tepkimeleeri temeldir. Konuyu Lewis asit–baz teorisiyle ele aldığımızda organik kimyada tepkime mekanizmalarının temelini asit baz tepkimeleri olduğu görülür. Ayrıca asit–baz tepkimeleri oldukça basittir ve öğrenciler de bu tepkimelere oldukça alışkındır. Asit–baz tepkimeleri dersin başında öğrencinin bilmek ihtiyacı duyduğu birkaç önemli konunun girişine de uygundur: (1) tepkimeyi göstermede kullanılan eğri oklar, (2) serbest enerjiyle denge sabiti arasındaki ilişki, (3) entalpi ve entropi değişimlerinin denge kontrollü tepkimeleri nasıl etkilediği ve (4) indüktif, rezonans ve çözücü etkilerinin önemi. Bölüm 3’te, “*Tepkime için Bir Mekanizma*” adlı kutulardan ilkinin vererek öğrenciye organik kimyanın nasıl işlediğini göstermeye başlayacağız. Kitap boyunca bu kutular dikkat çekici kısımlardır ve önemli tepkime mekanizmalarının ayrıntılarına burada yer verilmiştir.

Kitap boyunca organik kimyanın ne olduğunu göstermek için çeşitli fırsatlar kullandık. Öğrencilerin; hayatta ve dünyamızda, çevremizde cereyan eden olayların organik kimyayı içerdiğini anlamaya başlamasıyla, derse olan ilgileri ve dersin cazibesi artacaktır. Gerçek dünyamızda cereyan eden gerçek uygulamaları, bölümlerde giriş kısımlarında yer alan “. . . Kimyası” kısımları içerisinde vererek organik kimyanın hayatımızdaki yerini gerek biyolojik kavramlarla gerekse çevremizdeki fiziksel olgularla göstermeye çalıştık.

YEDİNCİ BASKIDA YENİ ANAHTAR ÖZELLİKLER

Bu baskıda birçok değişiklik bulunmaktadır, bunlardan en önemlileri:

- Öğrencilerin ilgisini arttırmak için bölüm girişlerinde verilen açılış sunuşları
- Elektrostatik potansiyel haritaları ve elektron yoğunluk yüzey modelleri—kuvvetli yeni eğitim
- Orbital melezleşmesi ve yapıya yeni bir bakış
- Öğrenme Grubu Problemleri, kavramlara aktif katılım ve gözlemle öğrenme için fırsatlar
- Organik sentez ve retrosentetik analize yeni bir bakış
- Gerçek yaşadığımız dünyada kimya ve biyolojiye "...Kimyası" kutularıyla dikkat çekme
- Bazı özel konulara ana görüşler
- Spektroskopiye erken giriş
- Öğrenmede dikkatimizi anahtar araçlara ve ipuçlarına çeken eğitsel işaretler
- Teknolojiye dayalı CD ile öğrenim—Spartan ve .pdb (Protein Verileri Bankası) formatlarında molekül modelleri, tepkime canlandırmaları ve öğretme grafikleri
- Fakülteye ve öğrencilere destek için web sayfası



Bölüm Açılış Sunuşları

Konuyu ilginç bulan öğrenciler öğrenmek için motive olurlar. Bu fikir bu kitabın ilk baskısından itibaren başarılı olmasında önemli olmuştur ve bu baskıda yeni bir şekilde daha önemli hale getirilmiştir: Her bölümün başındaki açılışlarla, öğrencilere konularla gerçek dünyadaki uygulamalar arasında nasıl bir ilişki olduğunu göstermek amaçlanmıştır. Konuların biyokimyadaki, tıptaki ve çevremizde önemiyle ilgili örnekler verilmiştir. Örneğin Bölüm 2, fonksiyonel grupları içermektedir ve bazı fonksiyonel grupların bir HIV proteaz inhibitörü olan Crixivan®'ın etki mekanizmasıyla ilişkisini göstermek için bir makaleyle başlar. Bölüm 3, asit-baz kimyası üzerinedir ve karbonik anhidraz enziminin, enzim mekanizmasında asit-baz tepkimelerinin nasıl oluşarak, kanın asitliğini düzenlediğini açıklayan bir yazıyla başlar. 4. Bölüm kaslardaki aktin proteininde karbon-karbon birli bağı etrafındaki dönmelerle ilgili bir yazıyla başlar. Bu bölüm konformasyon analizleri üzerine ağırlık verir. Diğer bölümlerde de aynı tür ilgi çekici giriş yazıları vardır.

Yapı ve Etkinlikle İlgili Temel Kuralları Gösteren Elektrostatik Potansiyel Haritaları

Öğrencilerin organik kimyada uygulayabilecekleri önemli kavramlardan ikisi zıt yüklerin birbirini çektiği, yük dağılımının (delokalizasyon) ise kararlılık etkisi yarattığıdır. Kimyacılar olarak, kimyasal tepkimelerin zıt yüklerin birbirini çekmesi sonucu meydana geldiğini biliriz. Tepkimelerin, tepkimelerde oluşan ara ürünlerin kararlılıklarının artması veya azalmasına bağlı olarak desteklendiğini (yeğlendiğini) veya desteklenmediğini de biliriz. Bu eğitimi daha yararlı hale getirmek amacıyla, molekül veya iyondaki çeşitli bölgelerdeki yük dağılımını göstermek için molekülün van der Waals yüzeyini renkli gösteren elektrostatik potansiyel haritaları kullandık.

Örneğin, organik kimyada çok önemli olan Brønsted-Lowry ve Lewis asit-baz tepkimelerini anlatmak için, yük dağılımının asitin etkinliğini ve konjuge bazın bağlı kararlılığını nasıl etkilediğini göstermek amacıyla, hesaplanmış elektrostatik potansiyel haritaları geliştirilmiştir (asitler ve bazlar üzerine). Bu yeni grafikler yük ayrımını, toplanmasını ve

dağılımını göstermede çok yardımcı olur. Bu bölümdeki diğer örnekler, uç alkinlerin asitliğinin ve etoksit anyonunkine karşı asetat anyonundaki yük dağılımları ile bor triflorür ile amonyakın Lewis asit-baz tepkimesindeki yük dağılımlarının gösterimleridir.

Asimetrik bromonyum iyonunun ve protonlanmış asimetrik epoksitlerin bağli yük dağılımlarını göstermek, elektrofilik aromatik yer değiştirmede arenyum iyonu ara ürünlerinin bağli kararlılıklarını karşılaştırmak, karbonil grubunun elektrofilik yapısını göstermek, nükleofiller ve elektrofiller üzerindeki tamamlayıcı yüklere dikkat çekmek için de elektrostatik potansiyel haritaları kullandık. Ayrıca bölüm kutularının ilkinde bir reaktifin LUMO'suyla diğer reaktifin HOMO'sunun tepkimelerde ne denli önemli olduğunu gösterdik.

Bu kitapta, Spartan® yazılımı kullanarak kuantum mekaniği yöntemiyle elektron yoğunluk yüzey modelleri ve elektrostatik potansiyel haritaları hazırladık. Molekülleri karşılaştırmada, aynı serideki aynı yüke sahip molekülleri ele alarak yapılan karşılaştırmaların daha doğru ve anlamlı olduğunu kanıtlamak istedik. Yapılarda, sadece yüksek enerjili konformasyonların istendiği durumlar dışında en az enerjili olanlar alındı.

Bu kitapta kullandığımız hesaplanmış yapıların çoğu ile ilgili veri dosyaları CD'de verilmiştir ve bunlar, Spartan yazılımı kullanılarak üç boyutlu olarak işlenebilir ve incelenebilir. Bir çok molekül yapıları .pdb formatında Rasmol veya Chime ile gözlemek için verilmiştir. CD ikonu, CD'de veri dosyası olan bir yapıyı belirtir.

Orbital Melezleşmesi ve Organik Moleküllerin Yapıları

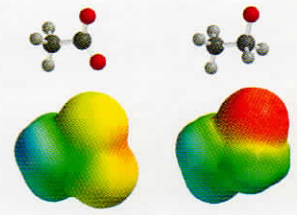
Bu baskıda orbital melezleşmesinin tüm yönlerini göstermek için organik moleküller seçtik. Melezleşmeyi; sp^3 melezleşmesini göstermek için metanla başladık. Hemen sp^2 melezleşmesi için etene ve sonrasında da sp melezleşmesi için etine geçtik. (Önceki baskıda sp^2 ve sp melezleşmelerini göstermek için sırasıyla BF_3 ve BeH_2 'yi kullanmıştık.) Doğrudan doğruya organik moleküllere ağırlık vermek üzere bu değişikliği yaptık. Böylece orbital melezleşmesine iki bölümde yer vermek yerine sadece bir bölümle sınırlama imkanımız oldu. Tartışmalarımızın VSEPR teorisi kısmında örnek olarak halen BF_3 ve BeH_2 yer almaktadır. Ancak ağırlık organik moleküller üzerindedir ve bu moleküllerin orbital melezleşmeleriyle şekilleri arasındaki ilişki ve geometrilerinin anlaşılmasına önem verilmektedir. Ayrıca, bağ elektronlarının yoğunluk bölgelerini ve örnek olarak alınan moleküllerin molekül şekillerini (van der Waals yüzeyini) göstermek için, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeylerini kullandık.

Fiziksel ve Bilgisayar Molekül Modelleri

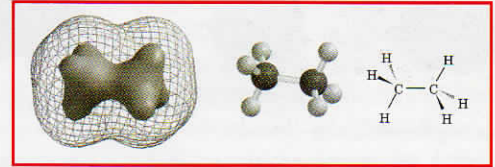
Öğrenmede teknolojiyi en fazla öneren kişiler olmamıza karşı, öğrencilerin yapıları öğrenmesinde, elle kullanılan molekül modelleri, bilgisayar molekül modelleri için temel tamamlayıcıdırlar. Gerçekten yapıyla ilgili bazı durumlar en iyi şekilde fiziksel molekül modeller kullanılarak öğrenilir. Bu bakımdan *Çalışma Kılavuzu*'nun ilgili bölümlerine elle kullanılan 31 model ilave ettik. Molekül modelleri seti kitaptan ayrı bir ek fiyatla satılmaktadır. Lütfen Wiley temsilcisine, ayrıntılar için başvurunuz. Kitapta bazı yerlerde kenarda yazılı notlar kullandık. Bu notların verilmesindeki amaç, öğrencilere, bazı noktalarda çalışmalarını kolaylaştırmak için elle kullanılan molekül modelleri kullanmalarını tavsiye etmektir. Bunun için dikkatlerini CD'deki bilgisayar molekül modellerine çekmek üzere CD ikonları kullandık.

Kavramlara Aktif Katılma

Öğrenmede, öğrencilerin aktif ve beraber katılımını sağlamak amacıyla her bir bölümün sonunda öğrencilerin küçük "Öğrenme Grupları" içinde çözmeleri için problemler dü-



Şekil 3.9 Asetat ve etoksit anyonu.



Şekil 1.18 Etanın yapısı

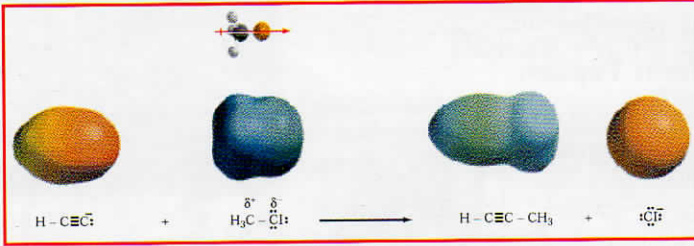


**ÖğRENME GRUBU
PROBLEMLERİ**

zenlenmiştir. Her bir problem, Öğrenme Grubu Problemi (ÖGP) denir, kavramları bütünler ve öğrencilerin tam bir çözüme ulaşmaları için o bölümdeki bilgileri toplamalarını gerektirir. Bu problemler sınıfta veya sınıf dışında, isteğe bağlı olarak dört–altı kişilik gruplarla çalışılabilir. Öğrenme Grubu Problemleri, öğrencilere daha önceki bölümlerden öğrendiklerini bir araya getirmeleri ve bu bilgileri daha önce öğrendikleri fikirlerle birleştirmeleri için yararlı, sonuca ulaştırıcı bir etkinliktir.

Öğrenci Liderliğiyle Öğretme

Öğrenme Grubu Problemlerinin yapısı, izleyenlere de organik kimyayı öğretmek için yararlı olabilecek bir şekilde düzenlenmiştir. Problemlerin çözümleri her bir bölümden çeşitli önemli kavramları ortaya koyacağı için, Öğrenme Grubu Problemlerinin sınıfta çalışılması o gün sınıfta öğrenme uyarıcısı görevi yapabilir. Bu yolla öğrenciler öğretme yoluyla öğrenme için kuvvetli bir deneyim kazanabilirler (biz öğretmenlerin ilk elden bildikleri mükemmel bir deneyim). Öğretmen, öğrenci sunumlarını sınıfın bir ucundan izleyebilir ve böylece tüm istenen fikirlerin ortaya konup konmadığını ve açıkça tartışılıp tartışılmadığını görebilir. Öğrenme grubu sunuşlarını içeren sınıf düzenlemeleri için ayrıntılı öneriler, bu kitabı kullanan eğitimcilere bilgilerle beraber sunulmaktadır.



Şekil 4.25 Etinür (asetilenür) anyonu ve klorometan

Retrosetetik Analizlere ve Organik Sentezlere Giriş için Yeni Bir Düzenleme

Organik sentez ve retrosentetik analize (Bölüm 4) giriş için bir araç olarak, bu baskıda alkinür iyonlarının alkillenmesi Corey–House, Postner–Whitesides (lityum dialkilkuprat) serisiyle yer değiştirmiştir. Bu değiştirmenin önemli getirilerinden biri bu aşamada,

öğrenci, öğrenmiş olduğu bilgileri sezgi yoluyla birleştirerek verilen sentezde kullanılan tepkimeleri hemen anlayabilir. (Alkil halojenürlerin lityum dialkilkuprat reaktifiyle önceki baskıda verilen kenetlenmesi için bunu söylemek mümkün değildir.) Kitabın ilk bölümlerinde verilen kavramlar bu yeni organik sentez sunumunda daha da kuvvetlendirilmiştir. Örneğin öğrenciler, alkinlerden alkinür anyonu elde ederlerken Brønsted–Lowry asit–baz kimyasını ve alkinür iyonunun alkil halojenürlerle etkileşmesinde de Lewis asit–baz kavramlarını kullanacaklardır. Ayrıca burada, bir çok organik tepkimenin zıt yük taşıyan moleküller arasındaki etkileşimle olduğu temasına yaygın bir destek bulacaklardır.

Karbon–karbon bağı oluşturan tepkimeler organik sentezin kalbidir. Alkinür anyonlarının alkillenmesiyle senteze giriş, daha organik kimya dersinin başında, öğrencilere karbon–karbon bağı oluşturmada bir yöntem öğrenmelerini sağlamaktadır. Ayrıca alkinür iyonunun alkillenmesi, öğrenciye fonksiyonel grup içeren bir ürün sunmaktadır ve bu bileşik, bir çok yeni bileşiğin sentezinde kullanılabilir. Öğrenciler ileride çok daha fazla tepkimelerle ilgilendiklerinde sentezin bu yönünden faydalanacaklardır. Sonuç olarak alkinür anyonunun alkillenmesinde "daha iyi" veya "daha kötü" retrosentetik yollar mümkün olduğundan, bu tepkime, retrosentetik analizin mantığını öğretmek için gerçekçi bir araçtır.

Yer Değiştirme ve Ayrılma Tepkimeleri

Yer değiştirme ve ayrılma tepkimeleri, öğrencilere organik kimyanın önemli gerçeklerinden biriyle karşılaşmak için bir fırsattır. Tepkimeler hemen hemen hiçbir zaman yalnızca bir yol izlemezler. Sentetik plânlarımızı karıştıracak şekilde, bir tepkimenin diğer bir tepkimeyle yarış halinde olduğunu gayet iyi biliyoruz. Yer değiştirme ve ayrılma tepkimelerini kullanarak öğrencileri mantıklı mekanizmalar önerebilmeleri aşamasına getirmek,

konuların dikkatli bir düzenlemeyle verilmesini gerektirir. Bu baskıda 6. Bölüm, yer değiştirme tepkimeleri üzerine odaklanmış ancak ayrılma tepkimeleri de kısa olarak verilmiştir. Bu iki tepkime hemen hemen her zaman beraber meydana geldiğinden, öğrencilerin kimyasal bakımdan doğru kavramları kazanmaları için bu şekilde vermemiz çok önemlidir. Daha sonra Bölüm 7’de ayrılma tepkimeleri ayrıntılı olarak verilerek tartışılmıştır.

Bölüm 6’nın sonunda E1 ve E2 türü ayrılma tepkimelerine kısa bir giriş yapılmış, Bölüm 7’de ise ayrılma tepkimelerinde ürün dağılımı ve stereokimya geniş şekilde tartışılmıştır. Ayrılma tepkimeleri çok öne, 7. Bölüme, alınınca alken ve alkin adlandırmaları da Bölüm 7’den Bölüm 4’e alınmış ve alkan adlandırma sistemiyle birlikte verilmiştir. Alkenlerin hidrojenlenme tepkimesi Bölüm 7’nin başından sonuna alınmış böylece ayrılma tepkimelerinde daha ileri tartışmalar için gecikilmemiştir. Bölüm 7’de, ayrılma tepkimelerinin stereokimyası ve ürün dağılımı ile ilgili tartışmalar Bölüm 6’daki kaldığı yerden devam etmiş, alkenlerin bağıl kararlılığıyla ilgili gerekli eski bilgiler de yeniden sunulmuştur.

Termodinamik ve kinetik kontrollü tepkimelerde ürün dağılımıyla ilgili tartışmalar Bölüm 6’dan çıkarılmış Bölüm 13’te verilmiş ve bu bölümde konjuge dienlerin 1,2- ve 1,4-katılma tepkimeleri verilirken tartışılmıştır. Bu aşamada öğrenciler, bir çok kavramı öğrendiği için (alkenlerin bağıl kararlılığı ve karbokasyon kararlılığı) ara ürüne göre ürünün kararlılığını etkileyen etkenleri daha kolay kavrayabilirler. Termodinamik ve kinetik kontrollü tepkime ürünlerinin dağılımı ayrıca Bölüm 13’te verilen Diels-Alder tepkimesinin tartışılmasıyla da ilişkilendirilmiştir.

Sentezde Güncellemeler

Bazı bölümleri güncelleştirdik, böylece sentezlerde bazı önemli araçların kullanılmasını da sağladık. Bölüm 11’de "... Kimyası" kutusuna Sharpless asimetrik epoksitleme tepkimesi dahil edilmiştir. Lityum enolatların organik sentezlerde kullanımı Bölüm 17’de bir altbölüm olarak verilmiştir. (Önceleri özel konu olarak yer almaktaydı.) Silil eter grubunun koruyucu grup olarak kullanılması ve silil enol eterler, sentez kavramı içerisinde daha ayrıntılı ve açık olarak tartışılmıştır. Birincil alkollerin dehidrasyon (su çıkarılması) tepkimesinin mekanizmasıyla ilgili tartışmalar da açık hale getirilmiştir. Bölüm 13’te Diels-Alder tepkimesiyle ilgili tartışmalar güncelleştirilmiştir. Bölüm 12’ye organik sentezlerde enzim kullanımını da içeren enantiyoseçici karbonil indirgeme yöntemleri dahil edilmiştir. (İndirgeme tepkimeleri için termofilik bakterilerden ekstromozimlerin kullanımı gibi). Katalitik antikorların geliştirildiği diğer tepkimeler (örneğin Diels-Alder tepkimesi, ester hidrolizi vb.) Bölüm 24’te proteinlerde verilmiştir.

Spektroskopik

Spektroskopiyi, öğretim elemanları için isterlerse dersin tamamlayıcı bir kısmı şeklinde inceleyebilecekleri şekilde düzenleme yaptık. *Bölüm 2’de fonksiyonel grupları verdikten hemen sonra infrared (İR) spektroskopisini verdik.* Böylece İR spektroskopisini vererek öğrencilere, çok iyi bir yolla fonksiyonel grupların daha iyi farkında olmalarını ve kavramalarını sağladık. Bu ayrıca, öğrencilere, laboratuvarında İR spektroskopisiyle erken tanıma imkanı da sağlar. Öğrenciler fonksiyonel grupları tanıdıktan hemen sonra moleküldeki fonksiyonel grupların varlığının tanımlanması için en iyi yöntemi de öğrenmiş oldular.

Kütle spektrometriyi (MS) (kütle spektrometri önceki baskılarda özel konular içerisinde yer almıştı) ilk defa bu baskıda temel konular içerisinde NMR ile aynı bölümde verdik ve diğer baskılarda 13. Bölümde yer alan bu bölümü 9. Bölüme aldık. Ultraviyole görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometriyi de, NMR ve MS ile aynı bölümde olmaktan

çıkartıp, konjuge doymamış sistemlerde (Bölüm 13) yer verdik. Bu değişiklikler, NMR ve kütle spektrumlarının organik kimyacılar için yapı değerlendirmelerinde en kuvvetli araçlar olması nedeniyle yapılmıştır ve organik kimya eğitiminde bu teknikler ilk yeri almaktadır. (Bu yeniden düzenleme işleminde kütle spektrometri de Bölüm 10'daki serbest radikal klorlama ve bromlamalarından önceye alınmıştır. Böylece radikalik halojenleme tepkimelerinden önce kütle spektrometrinin kullanımı için bir imkân sağlanmıştır. Örneğin, doğal izotop bolluklarına göre pik şiddetlerinin dikkate alınması vb.)

Kütle spektrometiden sonra kısa olarak gaz kromatografisini de (GC) vererek karışımlardaki bileşiklerin yapı bilgilerini elde etmede GC/MS'nin bir araç olduğunu belirttik. Modern aletli yöntemleri vererek yaptığımız bu değişikliklerin temel mantığı, günümüzde organik kimyacıların molekül yapılarını bulmada, NMR, kütle ve İR spektrometri tekniklerinin beraberce bir bütün olarak kullanılmalarıdır. Spektrometrik teknikleri kitapta öne almamızın nedeni, öğrencilerin eğitimlerinde bu aletsel yöntemlerin değerinin her gün daha fazla artması ve organik kimya öğrencilerine laboratuvar deneylerinde önemli destek ve yararlar sağlamasıdır.

Kullanışlı NMR Spektrumları

Kitabın bir önceki baskısındaki tüm ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları 300 MHz'lik Fourier transform NMR spektrumlarıyla değiştirilmiştir. Bu baskıda COSY, HETCOR gibi iki-boyutlu NMR örnekleri ilave edilmiştir. Bu baskıda Web sayfamızda JCAMP ve NUTS formatlarında (NMR yazılım programı, Acorn NMR firması) 1 boyutlu NMR veri dosyaları verdik. JCAMP formatları, NMR spektrumlarının web tarayıcı kullanılarak doğrudan görüntülenmesini sağlar (ancak ayrıntılı veri değerlendirmesi yapmaz). NUTS formatları, kullanıcıya verilerin işlenmesini ve sunumda istenilen değişikliğin yapılmasını sağlar.

NMR spektrumunu öğretmede kullanılan şekiller, NMR spektrumunda her bir sinyalin hangi atom tarafından oluşturulduğunu açıkça göstermek için yapı formüllerinde sinyal renkleriyle işaretlenmiştir. Yapıları açıklayabilmek için genişletilmiş spektrumlar verilmiştir. Spektrumlarda integraller de yer almaktadır. ^{13}C NMR verileri her bir karbonda bağlı hidrojen sayılarını göstermek üzere DEPT bilgileriyle birlikte verilmiştir.

Daha Önceki "Özel Konular"a Bir Bakış

Önceki baskılarda "Özel Konular" olarak yer alan çeşitli önemli konular bu baskıda normal bölümlerde altbölümler olarak veya "...Kimyası" kutularında yer almıştır. Örneğin kütle spektrometri bu baskıda öncekilerle eşit hacimde "spektroskopi bölümü"nde, kısa bir giriş yapılan iki boyutlu NMR'ın da yer aldığı NMR bölümüyle beraber verilmiştir. Litium enolatlar organik sentezlerde çok kullanıldığı için enolatların genel tartışılmasında bir altbölüm olarak yer almıştır. Günlük hayatımızda çok önemli olan zincir polimerleri radikaller bölümünde verilmiştir. Diğer özel konular, örneğin "Biyokimyasal Nükleofilik Yer Değiştirme" ve "Görmenin Fotokimyası" gibi bölümler temel organik kimya bilgisi içerisinde çok önemli olmadığı için "...Kimyası" kutularında, uygun bölümlerde, anlatılmıştır. Bu kutulara, temel kimya kavramları içerisinde, organik kimyanın hayatın temeli olduğunu gösterecek şekilde, uygun bölümler içerisine sıkıştırılarak yer verilmiştir.

Biyosentezlerle İlişkili Organik Kimya

Organik kimyanın görünüşü biyosentetik anlam taşıdığından bu konu temel organik kimya içerisinde yer almıştır. Örnek olarak, kolesterol sentezinde bir basamak olan, 2,3-oksidoskualenden lanosterol sentezi verilebilir. Bu biyosentetik dönüşümü, enzimli ortamda epoksik halka açılması, alkene katılma basamağı ve göç türü tepkimeler içerdiği için Bö-

Örnek: Kolesterolün Biyosentezi

Bölüm konularının kapsamını genişletmek, başlığıyla ilişkili biyolojik olaylarla, çevreyle veya madde bilimiyle desteklemek için bölümlerin çoğunda "...Kimyası" kutuları veya kavramları genişletmek üzere bölüm açılış sunuşları verilmiştir. Bunlara örnek olarak:

- **Biyolojik Radikaller, Tıp ve Endüstri**
- **Sharpless Asimetrik Epoksitleme**
- **Epoksitler, Karsinojenler ve Biyolojik Yükseltgeme**
- **Nanotüpler**
- **Güneş Koruyucuları (Güneş Işınlara Maruz Kalma ve Bunun Etkileri)**
- **DNA Bölünmesi için Kalikeamisin γ_1^I Aktivasyonu**
- **Antikor-Katalizli Aldol Kondensasyonu**
- **Kendi Kendini Yok Eden Bir Enzim Substratı**
- **Yapay Tatlandırıcılar**

verilebilir.

lüm 8'de "... Kolesterolün Biyosentezi ... Kimyası" başlığı altında verdik. Bu aşamada öğrenciler, hidrür ve metanür göçü türü tepkimeleriyle ve alkenlere katılma tepkimeleriyle tanışmış olacağı için burada bu şekilde verilmesinin uygun olduğunu düşündük. "... Kimyası" yaklaşımına diğer bir örnek Bölüm 21'deki Poliketit Antikanser Antibiyotiği Biyosentezidir ve bu, bu bölümdeki fenoller ve malonik esterle ve Bölüm 19'daki Claisen kondensasyonu ile ilişkilidir. Öğrencilerin organik kimyayı değerlendirmeleri ve sevmelerinin, organik kimyasal tepkimelerin çevremizde olan olaylar olduğunu gösterdiğimizde büyük ölçüde artacağına inanıyoruz. Diğer bazı örnekler:

- **...Kimyası, Piridoksal Fosfat**
- **...Kimyası, Tiyamin Pirofosfat**
- **...Kimyası, Biyolojik Metilleme**

Diğer Eğitim Özellikleri

Bu baskıda sayfa kenarlarını bazı konuların önemli kısımlarına dikkat çekmek için kullandık. Uygun olan yerlerde öğrenciye pratik ipuçları veya kolaylaştırıcılar, konunun tarihiyle ilgili kısa notlar verdik. Kenarlarda iki tip ikon yer aldı.

Çalışma Önerisi İkonları

"Çalışma önerisi" ikonlarını, organik kimyayı öğrenmede öğrencilere yardımcı olacağını düşündüğümüz noktalara dikkatlerini çekmek için kullandık. Altbölüm 1.8'de Çalışma Önerisi ikonlarına bir örnek verilmiştir. Formal yükler ele alınarak, öğrencilerin ileride organik tepkimeleri öğrenirken formal yükleri takip etmelerinin gerekli olduğu belirtilmiştir. Çalışma önerisi ikonlarına bir başka örnek ise (Altbölüm 1.8) organik tepkimeleri ve elektron hareketi oklarını göstermek için kimyacılar tarafından kullanılan önemli bir geleneği belirtmek için verilendir. Çalışma önerisi ikonları kitap boyunca yer almıştır.





Alet Kutusu İkonları

"Alet Kutusu" ikonlarına, organik kimyada temel araçlar olan kavramlara dikkat çekmek amacıyla kenarlarda yer verilmiştir. Bölüm 1'de karbonun melezleşmesi ve VSEPR teorisine girerken verilen Alet Kutusu ikonları bunların bazı örnekleridir. Bu kavramlar organik kimyayı öğrenmede başarı için gerekli olan bir çok temel "araçlar" arasındadır. Alet Kutusu ikonlarını anahtar bir işlemi veya tepkimeyi verirken de kullanırız. Örneğin karbosiklik halkaların sentezinde Robinson halkalaması gibi. Alet Kutusu İkonları kitap boyunca verilmiştir.

Ek Özellikler

Bu baskıda önceki baskılarda da yer alan pedagojik özelliklere ek bir önem vererek aşağıdaki kısımları yeniledik:

Tepkime için Bir Mekanizma

Bu kutular kitapta yer alan anahtar (temel) mekanizmaları ayrıntılı olarak açıklamak için verilmiştir. Eğri oklar, elektronların, mekanizmanın her bir basamağında nasıl hareket ettiğini şüpheye yer bırakmadan kesin olarak göstermek amacıyla verilmiştir. Mekanizmada basamaklarla ilgili notlar dönüşümlerin açıklanması için yer almıştır. Bölümlerin sonunda, **Tepkime Özetleri** yer almıştır ve her bir bölümdeki tepkimeleri toplu olarak öğrenciye sunmak suretiyle öğrenciye yardım amaçlanmıştır.

Ek özellikler aşağıda verilmiştir:

- **Çözümleriyle Örnek Problemler**, öğrencilere organik kimyada problemlere nasıl yaklaşacaklarını gösterir.
- **Bölüm Problemleri**, her bir konu verildikten hemen sonra öğrencileri hemen öğrenmeye zorlar.
- **Çözülmesi Daha Zor Olan Problemler**, her bir bölümde yıldızla belirtilmiş olan bu ek problemlerin hepsi bu baskıda yer alan yeni problemlerdir (yaklaşık 75 tane ilave edilmiştir). Bu problemler bölüm sonundaki problemlerin çoğundan daha zordur ve çeşitli kavramlar birleştirilerek çözüme ulaşılabilir.
- **Anahtar Terimler ve Kavramlar**, her bölümün sonunda altbölüm kaynaklarıyla birlikte yer alır. Öğrencilere temel fikirleri ele alarak hafızalarını kontrol etmelerini ve bölüm içerisinde, geriye doğru, kavramlarla ilgili kolay kaynak bulmalarını sağlar. Anahtar terim ve kavramlar sözlük bölümünde de verilmiş ve tanımlanmıştır.

Görsel Araçlar

Öğrencilerin mekanizma ve yapıları canlandırabilmelerine yardımcı olmak için bazı önemli yeni özellikler de getirilmiştir.



- **Bilgisayarla yapılan modeller** Top-çubuk ve uzay doldurma molekül modelleri bilgisayarla yapılan yapılarla yer değiştirmiştir. Bu yapıların çoğu, CD üzerinde Spartan® veya .pdb (Protein Veri Bankası) formatında üç boyutlu düzenlenebilir moleküllerin bir kütüphanesi şeklinde verilmiştir.

- **Birçok grafiğin ve gösterimin modernleştirilmesi** Önceki baskılardaki grafiklerin ve gösterimlerin bir çoğu modernleştirilmiş ve güncelleştirilmiştir.
- **Mekanizmalarda renk kullanımı** Reaktiflerin ürünlere dönüşümünde atomların bağlanmasında meydana gelen değişiklikleri göstermek için renkli şemalar (önceki baskılardakileri de tamamlayarak) kullanılmıştır.

TAMAMLAYICI KAYNAKLAR

Organik Bakış CD'si Her bir kitapta Organik Bakış CD'si verilmiştir. Bu tamamlayıcı ve interaktif CD'de mekanizma canlandırılmalı Woodman Grafikleri, diğer öğreticiler, İR öğreticileri ve Spartan® molekül modelleri ve molekül modellerini RasMol® ile (ayrıca CD'de) görüntülemek için .pdp molekül modelleri bulunur. Kitap içindeki ikonlar CD ile bütünlenen kısımları belirtir.

Web Sayfası Kitabı kullanan fakülte ve öğrencilere web sitesi ek destekler verir. Sitede *Problemlere Yardım* da ilave edilmiştir. Böylece öğrencilerin zor problemler için ileri ölçüde pratik yapmaları sağlanmıştır. Web sayfası kitapta kullanılan Fourier transform NMR spektrumları kataloğunu da içerir. NMR spektrumları JCAMP formatında olduğu gibi kaba veri formatında da elde edilebilir. Her bir bölümde ilgi çekici ilişkiler de verilmiştir.

Modelleme Kiti Bilgisayarla modellemeye ek olarak öğrenciler açısından elle yapılan molekül modellerinin öğrenmek için esas olduğuna inanıyoruz. Modelleme Kiti değişik kaynaklardan temin edilebilir.

CD Kaynak İdarecisi CD Kaynak İdarecisi dersi anlatmak için kitaptan şekil ve görüntüler içerir. CD Kaynak İdarecisi yazım ve gösteriler için slayt oluşturabilir. Ayrıca, elektronik görüntüler PowerPoint gösterimlerine dönüştürülebilir.

T. W. GRAHAM SOLOMONS
CRAIG B. FRYHLE

Teşekkür

Organik Kimya'nın yeni baskısının hazırlanmasında yaptıkları düzeltmelerle bize yardımcı olan aşağıdaki kişilere şükranlarımızı sunarız.

Chris Albelt
Coolege of William and Mary
James Ames
University of Michigan, Flint
Stuart R. Berryhill
California State University; Long Beach
Eric Bosch
Southwest Missouri State University
Lyle W. Castle
Idaho State University
David Collard
Georgia Institute of Technology
John C. DiCeasare
University of Tulsa
Marion T. Doig III
College of Charleston
James Ellern
Consulting Chemist
Peter Gaspar
Washington University, St. Louis
Dennis Hall
University of Alberta
Steven A. Hardinger
University of California at Los Angeles
William H. Hersh
Queens College
John Isidor
Montclair State University
James Leighton
Columbia University

James W. Long
University of Oregon
Frederick A. Luzzio
University of Louisville
Ronald M. Magid
University of Tennessee
Przemyslaw Maslak
Pennsylvania State University
James McKee
University of the Sciences, Philadelphia
Mark C. McMills
Ohio University
Renee Muro
Oakland Community College
Kenneth R. Overly
Richard Stockton College, NJ
Cyril Parkanyi
Florida Atlantic University
James W. Pavlik
Worcester Polytechnic Institute
Shon Pulley
University of Missouri, Columbia
Eric Remy
Virginia Polytechnic Institute
Alan Rosan
Drew University
Tomikazu Sasaki
University of Washington
Adrian L. Schwon
University of Guelph

Don Slavin
Community College of Philadelphia
Chase Smith
Ohio Northern University
John Sowa
Seton Hall University
Robert Stollow
Tufts University
Richard Tarkka
George Washington University
Kay Turner
Rochester Institute of Technology
Rik R. Tykwinski
University of Alberta
George Wahl
North Carolina State University
Donald Wedegaertner
University of the Pacific
David Wiedenfeld
University of North Texas
Carlton Wilson
University of Texas at Austin
Stephen A. Woski
University of Alabama
Linfeng Xie
University of Wisconsin, Oshkosh
Viktor V. Zhdankin
University of Minnesota, Duluth
Regina Zibuck
Wayne State University

Graham Solomons bu kitabın önceki baskılarının hazırlanmasında emeği geçen aşağıdaki kişilere de şükranlarını sunar:

Winfield M. Baldwin, *University of Georgia*; David Ball, *California State University, Chico*; George Bandik, *University of Pittsburgh*; Paul A. Barks, *North Hennepin State Junior College*; Ronald Baumgarten, *University of Illinois at Chicago*; Harold Bell, *Virginia Polytechnic Institute and State University*; Kenneth Berlin, *Oklahoma State University*; Newell S. Bowman, *The University of Tennessee*; Bruce Branchaud, *University of Oregon*; Wayne Brouillette, *University of Alabama*; Ed Bursch, *Tufts University*; Edward M. Burgess, *Georgia Institute of Technology*; Robert Carlson, *University of Minnesota*; George Cleamns, *Bowling Green State University*; William D. Closson, *State University of New York at Albany*; Sidney Cohen, *Bufalo State College*; Randolph Coleman, *College of William & Mary*; Brian Coppola, *University of Michigan*; Phillip Crews, *University of California, Santa Cruz*; James Damewood, *University of Delaware*; O. C. Dermer, *Oklahoma State University*; Philip DeShong, *University of Maryland*; Trudy Dickneider, *University of Scranton*; Paul Dowd, *University of Pittsburgh*; Robert C. Duty, *Illinois State University*; Eric Edstrom, *Utah State University*; Stuart Fenton, *University of Minnesota*; Gideon Fraenkel, *The Ohio State University*; Jeremiah P. Freeman, *University of Notre Dame*; Craig Fryhle, *Pacific Lutheran University*; M. K. Gleicher, *Oregon State University*; Brad Glorvigen, *University of SL Thomas*; Roy Gratz, *Mary Washhigton College*; Wayne Guida, *Eckerd College*; Frank Guziec, *New Mexico State University*; Philip L. Hall, *Virginia Polytechnic Institute and State University*; Lee Harris, *University of Arizona*; Kenneth Hartman, *Geneva College*; Michael Hearn, *Wellesley College*; John Helling, *University of Florida*; Jerry A. Hirsch, *Seton Hall University*; John Hogg, *Texas A University*; John Holum, *Ausburg College*; John Jewett, *University of Vermont*; A. William Johnson, *University of North Dakota*; Robert G. Johnson, *Xavier University*; Stanley N. Johnson, *Orange Coast College*; John F. Keana, *University of Oregon*; David H. Kenny, *Michigan Technological University*; Robert C. Kerber, *State University of New York at Stony Brook*; Karl R. Kopecky, *The University of Alberta*; Paul J. Kropp, *University of North Carolina at Chapel Hill*; Michael Kzell, *Orange Coast College*; John A. Landgrebe, *University of Kansas*; Paul Langford, *David Lipscomb University*; Allan K. Lazarus, *Trenton State College*; Philip W. LeQuesne, *Northeastern University*; Robert Levine, *University of Pittsburgh*; Samuel G. Levine, *North Carolina State University*; Patricia Lutz, *Wagner College*; John Meisenheimer, *Eastern Kentucky University*; Gerado Molina, *Universidad de Puerto Rico*; Everett Nienhouse, *Ferris State College*; John Otto Olson, *Camrose Lutheran College*; Paul Papadopoulos, *University of New Mexico*; William A. Pryor, *Louisiana State University*; Michael Richmond, *University of North Texas*; Thomas R. Riggs, *University of Michigan*; Frank Robinson, *University of Victoria, British Columbia*; Stephen Rodemeyer, *California State University Fresno*; Christine Russell, *College of DuPage*; Yousry Sayed, *University of North Carolina at Wilmington*; Jonathan Sessler, *University of Texas at Austin*; John Sevenair, *Xavier University of Louisiana*; Warren Sherman, *Chicago State University*; Doug Smith, *University of Toledo*; Jean Stanley, *Wellesley College*; Ronald Starkey, *University of Wisconsin-Green Bay*; Frank Switzer, *Xavier University*; James G. Traynham, *Louisiana State University*; Daniel Trifan, *Fairleigh Dickinson University*; James Van Verth, *Canisius College*; Darrell Watson, *GMI Engineering and Management Institute*; Arthur Waterson, *U. Massachusetts-Lowell*; Mark Welker, *Wake Forest University*; Desmond M. S. Wheeler, *University of Nebraska*; James K. Whitesell, *The University of Texas at Austin*; Josen Wolinski, *Purdue University*; Darrel J. Woodman, *University of Washington*; Herman E. Zieger, *Brooklyn College*

Bu baskıda yardımcıları dolayısıyla bir çok kişiye teşekkür borçluyuz. Xavier Üniversitesi'nden Robert G. Johnson kitabın tüm hazırlık safhalarında yardım ve önerilerde bulundu. Bob, tüm kitabın düzeltmelerini, sayfa sayfa en son şekli de dahil olmak üzere tashih etti. Ona kitabın başlangıcından sonuna kadar yaptığı yardımcı önerileri dolayısıyla şükranlarımızı yeterince ifade edebilmemiz mümkün değildir. Steven Hardinger (UCLA) ve Ronald

Magid (Tennessee Üniversitesi Knoxville) baskıya girecek kopyayı kontrol ederek bize kritik yardımda bulundular. Kimya ve eğitim yönüyle yaptıkları kontrollere minnettarız. Ayrıca önceki baskılardan 7. baskıya gelinceye kadar ayrıntılarıyla bir çok tekrar yapılmış olmasının da faydasını gördük. Kuzey Amerika'da 40'tan fazla fakülte (önceki sayfada isimleri verilmiştir) tasarı halindeki bölümleri incelemiş, çok değerli öneriler ve değişiklikler sunmuşlardır.

Pasifik Lutheron Üniversitesi'nden Charles Anderson'a (emekli) yeni "çözülmesi daha zor olan problemlerin" çoğunun hazırlanmasındaki katkısı dolayısıyla teşekkür etmek isteriz. Kimya eğiticiisi olarak ve sentetik organik kimyacı olarak zengin deneyimleriyle kitabımıza zor problemlerin spektrumları için hem önemli hem de güncelliği bakımından değerli olan ilaveler yapmıştır. Darrell Woodman'a (Washington Üniversitesi) mükemmel eğitici rolü olan grafikleri, kitabımızda CD'ye eşlik ederek birleştirdiği için teşekkür ederiz. Organik kimyayı gelişen teknolojiyi de dikkate alarak öğretmesi eğitim açısından oldukça değerlidir. Bölüm 12'de açılış sunuşunda monensin-sodyum kompleksi koordinatlarını verdikleri için Dave Woodcock'a (Washington Üniversitesi) da teşekkür ederiz.

CBF, öğrencilerle etkileşiminden çok faydalandığı Leallyn B. Clapp (Brown Üniversitesi) başta olmak üzere bir çok kimya hocasına (danışmanına) teşekkür etmektedir. Ayrıca derin gözlemlerinden dolayı meslektaş William Giddings'e (Emeritus), öğrencilerine, hali hazırdaki meslektaşlarına ve üniversite idaresine, bu çabası sırasında sağladıkları destek ve anlayıştan dolayı minnettardır. Yıllar boyu kendisine destek sağlayan ve kimyayla ilgili bir çok makaleyi kendisine gönderen ailesine de teşekkür etmektedir. Hepsinden de önemlisi, CBF, kitabın bitmesini bekleyen eşi Deanna ve kızları Lauren ve Heather'a teşekkür etmektedir. Deanna kitabın hazırlandığı sürece CBF'ye her konuda yardımcı oldu; sürekli bir cesaret ve teşvik kaynağıydı.

Wiley'in kendisini adanmış yetenekli grubu bu kitabın ortaya çıkmasını sağladı. Önceli ve şevkinden dolayı David Harris'e teşekkür ediyoruz. David, uzun ve tatminkar birlikteliğinden dolayı minnettar olduğumuz önceki editörümüz Nedah Rose'u takip etti. Her ayrıntının devamlılığını göz önünde bulunduran ve yazarların yeni milenyumda yazı işini bitirmelerini sağlayan geliştirici editör Johna Barto'ya teşekkür ediyoruz. Estetik gözü ve bu basımın çarpıcı tasarımından dolayı Karen Kincheloe'ya da minnettarız. Özenli ve artistik uzmanlığından dolayı resimli örnekler editörü Ed Starr'a da minnettarız. Ed, bir çok şekil için ekstra kilometreler katetti. Fotoğraf editörü Lisa Gee bu basım için inanılmaz bir resim koleksiyonu sağladı. Martin Batey'e bu kitapla birlikte verilen CD'nin üretim yöneticiliğini yaptığı için teşekkür ediyoruz. Günümüz teknolojisindeki uzmanlığı ve gayreti birinci sınıf bir teknolojik ek kaynağın ortaya çıkmasını sağladı. Son olarak, bu kitabın ortaya çıkması için bir çok safhayı yöneten kıdemli üretim editörü Elizabeth Swain'e teşekkür ederiz.

T. W. GRAHAM SOLOMONS
CRAIG B. FRYHLE

İçindekiler

Bölüm 1 Karbon Bileşikleri ve Kimyasal Bağlar

Yaşam Organik Kimyadır

▲ (Moleküler grafik: Glisin, uzayda bulunan bir organik molekül)

| | |
|---|----|
| 1.1 Giriş | 2 |
| 1.2 Organik Kimyanın Bir Bilim Olarak Gelişmesi | 3 |
| 1.3 Organik Kimyanın Yapı Teorisi | 4 |
| 1.4 Kimyasal Bağlar: Oktet Kuralı | 7 |
| 1.5 Lewis Yapılarının Yazılması | 9 |
| 1.6 Oktet Kuralının İstisnaları | 10 |
| 1.7 Formal Yük | 12 |
| 1.8 Rezonans | 14 |
| 1.9 Kuantum Mekanikliği | 18 |
| 1.10 Atomik Orbitaller | 19 |
| 1.11 Moleküler Orbitaller | 21 |
| 1.12 Metan ve Etanın Yapısı: sp^3 Melezleşmesi | 24 |
| 1.13 Etenin (Etilen) Yapısı: sp^2 Melezleşmesi | 28 |
| 1.14 Etinin (Asetilen) Yapısı: sp Melezleşmesi | 33 |
| 1.15 Kuantum Mekanikliğinden Çıkan Önemli Kavramların Bir Özeti | 35 |
| 1.16 Moleküler Geometri: Değerlik Kabuğu Elektron Çifti İtmesi (VSEPR) Modeli | 37 |
| 1.17 Yapı Formüllerinin Gösterilmesi | 40 |

Bölüm 2 Tipik Karbon Bileşikleri: Fonksiyonel Gruplar, Moleküller Arası Kuvvetler ve İnfrared (İR) Spektroskopisi

Yapı Herşeydir

▲ (Moleküler grafik: Crixivan, HIV'e karşı kullanılan bir ilaç)

| | |
|---|----|
| 2.1 Karbon-Karbon Kovalent Bağları | 51 |
| 2.2 Hidrokarbonlar: Başlıca Alkanlar, Alkenler, Alkinler ve Aromatik Bileşikler | 51 |
| 2.3 Polar Kovalent Bağlar | 55 |
| 2.4 Polar ve Polar Olmayan Moleküller | 56 |
| 2.5 Fonksiyonel Gruplar | 59 |
| 2.6 Alkil Halojenürler ve Haloalkanlar | 60 |
| 2.7 Alkoller | 61 |
| 2.8 Eterler | 63 |
| 2.9 Aminler | 63 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.10 | Aldehit ve Ketonlar | 64 |
| 2.11 | Karboksilik Asitler, Amitler ve Esterler | 66 |
| 2.12 | Nitriller | 67 |
| 2.13 | Organik Bileşiklerin Önemli Sınıflarının Özeti | 68 |
| 2.14 | Fiziksel Özellikler ve Moleküler Yapı | 68 |
| 2.15 | Çekici Elektrik Kuvvetlerinin Özeti | 76 |
| 2.16 | İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi: Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi İçin Bir Aletli Yöntem | 76 |

Bölüm 3 Organik Tepkimelere Giriş: Asitler ve Bazlar 90

Protonlara Mekik Dokutmak 90

▲ (Moleküler grafik: Diamox, yükseklik hastalığını önleyen bir ilaç)

| | | |
|-----|-----------------------------|----|
| 3.1 | Tepkimeler ve Mekanizmaları | 91 |
| 3.2 | Asit-Baz Tepkimeleri | 94 |

Kimyası... Tepkimelerde HOMO'lar ve LUMO'lar 98

| | | |
|------|--|-----|
| 3.3 | Bağların Karbona Heterolizi: Karbokasyonlar ve Karbanyonlar | 98 |
| 3.4 | Tepkimelerin Gösteriminde Eğri Okların Kullanımı | 99 |
| 3.5 | Asitlerin ve Bazların Kuvvetleri: K_a ve pK_a | 101 |
| 3.6 | Asit-Baz Tepkimelerinin Sonucunu Öngörme | 104 |
| 3.7 | Yapı ve Asitlik Arasındaki İlişki | 106 |
| 3.8 | Enerji Değişimleri | 110 |
| 3.9 | Denge Sabiti ve Standart Serbest Enerji Değişimi, ΔG° , Arasındaki İlişki | 111 |
| 3.10 | Karboksilik Asitlerin Asitliği | 112 |
| 3.11 | Çözücünün Asitlik Üzerine Etkisi | 116 |
| 3.12 | Bazlar Olarak Organik Bileşikler | 117 |
| 3.13 | Bir Organik Tepkimenin Mekanizması | 119 |
| 3.14 | Susuz Çözeltilerde Asitler ve Bazlar | 120 |

Kimyası... Karbonik Anhidraz 121

| | | |
|------|--|-----|
| 3.15 | Asit-Baz Tepkimeleri ve Döteryum ve Tritiyum Etiketli Bileşiklerin Sentezi | 123 |
|------|--|-----|

Bölüm 4 Alkanlar: Adlandırma, Konformasyon Analizi ve Sentezlere Giriş 129

Esnek Olup Olmamayı Moleküler Yapı Belirler 129

▲ (Moleküler grafik: Son derece rijit bir molekül olan elmasın yapısının bir kısmı)

| | | |
|-----|---|-----|
| 4.1 | Alkanlar ve Sikloalkanlara Giriş | 130 |
| 4.2 | Alkanların Şekilleri | 132 |
| 4.3 | Alkanlar, Alkil Halojenürler ve Alkollerin IUPAC Adlandırması | 135 |
| 4.4 | Sikloalkanların Adlandırılması | 142 |
| 4.5 | Alkenler ve Sikloalkenlerin Adlandırılması | 144 |
| 4.6 | Alkinlerin Adlandırılması | 146 |
| 4.7 | Alkan ve Sikloalkanların Fiziksel Özellikleri | 147 |
| 4.8 | Sigma Bağları ve Bağlar Etrafında Dönme | 149 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.9 | Bütanın Konformasyon Analizi | 151 |
| 4.10 | Sikloalkanların Bağlı Kararlılıkları: Halka Gerginliği | 153 |
| 4.11 | Siklopropan ve Siklobütandaki Halka Gerginliğinin Kaynağı: Açı ve Burulma Gerginliği | 155 |
| 4.12 | Sikloheksanın Konformasyonları | 157 |
| 4.13 | Süstitüe Sikloheksanlar: Aksiyal ve Ekvatoryal Hidrojen Atomları | 160 |
| 4.14 | Disüstitüe Sikloalkanlar: Cis-Trans İzomerisi | 163 |
| 4.15 | Bisiklik ve Polisiklik Alkanlar | 168 |
| 4.16 | Feromonlar: Kimyasal Maddelerle İletişim | 169 |
| 4.17 | Alkanların Kimyasal Tepkimeleri | 170 |
| 4.18 | Alkanlar ve Sikloalkanların Sentezleri | 170 |
| 4.19 | Yapı ve Etkinlikle İlgili Bazı Genel Kurallar: Sentezlere Doğru Bir Bakış | 173 |
| 4.20 | Organik Senteze Giriş | 174 |

Kimyası... İnorganikten Organığe 178

Bölüm 5 Stereokimya: Kiral Moleküller 184

Hayatın El Seçiciliği 184

▲ (Moleküler grafik: Kiral bir amino asit olan alaninin ayna görüntüsü stereoisomerleri)

| | | |
|------|--|-----|
| 5.1 | İzomeri: Yapı izomerleri ve Stereoizomerler | 185 |
| 5.2 | Enantiyomerler ve Kiral Moleküller | 187 |
| 5.3 | Kirallığın Biyolojik Önemi | 191 |
| 5.4 | Stereokimyanın Tarihi Kökeni | 193 |
| 5.5 | Kirallik İçin Denemeler: Simetri Düzlemi | 194 |
| 5.6 | Enantiyomerlerin Adlandırılması: (R-S) Sistemi | 195 |
| 5.7 | Enantiyomerlerin Özellikleri: Optikçe Aktivite | 200 |
| 5.8 | Optikçe Aktivitenin Kaynağı | 205 |
| 5.9 | Kiral Moleküllerin Sentezleri | 208 |
| 5.10 | Kiral İlaçlar | 210 |

Kimyası... Doğal Olmayan Protein Enantiyomerleri 211

| | | |
|------|--|-----|
| 5.11 | Birden Fazla Stereomerkeze Sahip Moleküller | 211 |
| 5.12 | Fischer İzdüşüm Formülleri | 215 |
| 5.13 | Halkalı Bileşiklerde Stereoizomeri | 217 |
| 5.14 | Stereomerkeze Bağlı Hiçbir Bağı Kırılmadığı Tepkimeler Yardımıyla Konfigürasyonları İlişkilendirme | 219 |
| 5.15 | Enantiyomerlerin Ayrılması: Yarıma | 223 |
| 5.16 | Karbondan Başka Stereomerkez İçeren Bileşikler | 224 |
| 5.17 | Dört Farklı Gruplu Düzgün Dörtüzlü Bir Atoma Sahip Olmayan Kiral Moleküller | 224 |

Bölüm 6 İyonik Tepkimeler-Alkil Halojenürlerin Nükleofilik Yer Değiştirme Tepkimeleri 229

Organik Kimya İle Bakteri Hücre Duvarlarının Parçalanması 229

▲ (Moleküler grafik: Bir hidroksit anyonu ile klorometanın çarpışması sonucu oluşan S_N2 geçiş hali)

| | | |
|-----|---|-----|
| 6.1 | Giriş | 230 |
| 6.2 | Organik Halojenürlerin Fiziksel Özellikleri | 231 |

| | |
|---|-----|
| 6.3 Nükleofilik Yer Değiştirme Tepkimeleri | 231 |
| 6.4 Nükleofiller | 232 |
| 6.5 Ayrılan Gruplar | 233 |
| 6.6 Bir Nükleofilik Yer Değiştirme Tepkimesinin Kinetiği: S_N2 Tepkimesi | 234 |
| 6.7 S_N2 Tepkimesinin Mekanizması | 235 |
| 6.8 Geçiş Hali Teorisi: Serbest Enerji Diyagramları | 237 |
| 6.9 S_N2 Tepkimelerinin Stereokimyası | 240 |
| 6.10 Hidroksit İyonu İle <i>ter</i> -Bütil Klorürün Tepkimesi: S_N1 Tepkimesi | 243 |
| 6.11 S_N1 Tepkimesinin Mekanizması | 244 |
| 6.12 Karbokasyonlar | 246 |
| 6.13 S_N1 Tepkimelerinin Stereokimyası | 249 |
| 6.14 S_N1 ve S_N2 Tepkimelerinin Hızlarını Etkileyen Etkenler | 251 |
| 6.15 Organik Sentezler: S_N2 Tepkimeleri İle Fonksiyonel Grup Dönüşümleri | 261 |

Kimyası... Biyolojik Metilleme: Biyolojik Bir Nükleofilik Yer Değiştirme 261

| | |
|---|-----|
| 6.16 Alkil Halojenürlerin Ayrılma Tepkimeleri | 265 |
| 6.17 E2 Tepkimesi | 267 |
| 6.18 E1 Tepkimesi | 268 |
| 6.19 Ayrılmaya Karşı Yer Değiştirme | 269 |
| 6.20 Genel Özet | 272 |

Bölüm 7 Alkenler ve Alkinler I: Özellikleri ve Elde Edilişleri. Alkil Halojenürlerin Ayrılma Tepkimeleri 281

Hücre Zarı Geçirgenliği 281

▲ (Moleküler grafik: Hücre zarı fosfolipitlerine katılan bir doymamış yağ asidi, cis-9-oktadekenoik asit)

| | |
|---|-----|
| 7.1 Giriş | 282 |
| 7.2 Alken Diastereomerlerinin (E)-(Z) Sistemiyle Adlandırılması | 282 |
| 7.3 Alkenlerin Bağlı Kararlılıkları | 284 |
| 7.4 Sikloalkenler | 287 |
| 7.5 Ayrılma Tepkimeleri Üzerinden Alkenlerin Sentezi | 288 |
| 7.6 Alkil Halojenürlerden Hidrojen Halojenür Çıkarılması (Dehidrohalojenleme) | 288 |
| 7.7 Alkollerden Su Çıkarılması (Dehidrasyon) | 293 |
| 7.8 Karbokasyon Kararlılığı ve Moleküler Çevrilmelerin Meydana Gelişi | 299 |
| 7.9 Komşu Dibromürlerden Brom Çıkarılmasıyla Alken Sentezi | 303 |
| 7.10 Ayrılma Tepkimeleriyle Alkinlerin Sentezi | 304 |
| 7.11 Uç Alkinlerin Asitliği | 305 |
| 7.12 Uç Alkinlerin Asetilenik Hidrojen Atomunun Yer Değiştirmesi | 306 |
| 7.13 Alkenlerin Hidrojenlenmesi | 307 |

Kimyası... Gıda Endüstrisinde Hidrojenleme 308

| | |
|--|-----|
| 7.14 Hidrojenleme: Katalizörün Görevi | 309 |
| 7.15 Alkinlerin Hidrojenlenmesi | 310 |
| 7.16 Hidrokarbonların Molekül Formülleri: Hidrojen Eksikliği İndeksi | 312 |

Bölüm 8 Alkenler ve Alkinler II: Katılma Tepkimeleri 321

Deniz: Biyolojik Olarak Aktif Doğal Ürünler Hazinesi 321

▲ (Moleküler grafik: Daktilin, halojenlenmiş bir doğal deniz ürünü)

- 8.1 Giriş: Alkenlere Katılmalar 322
- 8.2 Alkenlere Hidrojen Halojenür Katılması: Markovnikov Kuralı 324
- 8.3 Bir Alkene İyonik Katılmanın Stereokimyası 330
- 8.4 Alkenlere Sülfürik Asit Katılması 330
- 8.5 Alkenlere Su Katılması: Asit Katalizli Hidrasyon 321
- 8.6 Alkenlere Brom ve Klor Katılması 334
- 8.7 Alkenlere Halojenlerin Katılmasının Stereokimyası 335
- 8.8 Halohidrin Oluşumu 339

Kimyası... Simetrik Olmayan Süstitüe Bromonyum İyonlarında Yerleşimlilik:
Eten, Propen ve 2-Metilpropenin Bromonyum İyonları 340

- 8.9 İki Değerlikli Karbon Bileşikleri: Karbenler 342
- 8.10 Alkenlerin Yükseltgenmesi: Sin Hidroksilleme 344
- 8.11 Alkenlerin Yükseltgemeli Bölünmesi 346
- 8.12 Alkinlere Brom ve Klor Katılması 348
- 8.13 Alkinlere Hidrojen Halojenür Katılması 349
- 8.14 Alkinlerin Yükseltgemeli Bölünmesi 350
- 8.15 Sentetik Straetajilerin Yeniden Gözden Geçirilmesi 350

Kimyası... Kolesterolün Biyosentezi: Doğadaki Mükemmel ve Bildik Tepkimeler 354

Bölüm 9 Nükleer Manyetik Rezonans ve Kütle Spektrometri: Yapı Tayini İçin Kullanılan Aletler 366

Sıvı Helyum Termosu 366

▲ (Moleküler grafik: 1-Kloro-2-propanol)

- 9.1 Giriş 367
- 9.2 Elektromanyetik Spektrum 368
- 9.3 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi 370
- 9.4 Nükleer Spin: Sinyalin Kaynağı 374
- 9.5 Protonların Perdelenmesi ve Perdelenmemesi 376
- 9.6 Kimyasal Kayma 377
- 9.7 Kimyasal Kayması Eşdeğer ve Eşdeğer Olmayan Protonlar 379
- 9.8 Sinyal Yarılmaları: Spin-Spin Eşleşmesi 381
- 9.9 Proton NMR Spektrumları ve Hız İşlemleri 391
- 9.10 Karbon-13 NMR Spektroskopisi 393
- 9.11 İki Boyutlu (2D) NMR Teknikleri 397

Kimyası... Tıpta Manyetik Rezonans Görüntüleme 402

- 9.12 Kütle Spektrometriye Giriş 403
- 9.13 Kütle Spektroskopisi 403

| | | |
|------|--|-----|
| 9.14 | Kütle Spektromu | 406 |
| 9.15 | Molekül Formüllerinin ve Molekül Kütlelerinin Belirlenmesi | 409 |
| 9.16 | Parçalanma | 413 |
| 9.17 | GC/MS Analizi | 420 |
| 9.18 | Biyomoleküllerin Kütle Spektrumları | 420 |

Bölüm 10 Radikal Tepkimeleri 429

Kalikamisin γ_1^{\cdot} : DNA İskeletinin Dilimlenmesi İçin Bir Radikal Cihazı 429

▲ (Moleküler grafik: DNA ikili telini parçalayabilen bir molekül, kalikamisin γ_1^{\cdot})

10.1 Giriş 431

Kimyası... Biyoloji, Tıp ve Endüstride Radikaller 432

| | | |
|-------|---|-----|
| 10.2 | Homolitik Bağ Ayrışma Enerjileri | 433 |
| 10.3 | Alkanların Halojenlerle Tepkimeleri | 437 |
| 10.4 | Metanın Klorlanması: Tepkime Mekanizması | 439 |
| 10.5 | Metanın Klorlanması: Enerji Değişimleri | 442 |
| 10.6 | Yüksek Alkanların Halojenlenmesi | 450 |
| 10.7 | Alkil Radikallerinin Geometrisi | 453 |
| 10.8 | Düzgün Dörtüzlü Stereomerkez Oluşturan Tepkimeler | 453 |
| 10.9 | Alkenlere Radikal Katılma: Hidrojen Bromürün Anti-Markovnikov Katılması | 456 |
| 10.10 | Alkenlerin Radikalik Polimerleşmesi: Zincir Büyütme Polimerleri | 458 |
| 10.11 | Diğer Önemli Radikal Tepkimeleri | 460 |

Özel Konu A: Zincir Büyütme Polimerleri 469

Bölüm 11 Alkoller ve Eterler 476

Moleküler Konukçular 476

▲ (Moleküler grafik: Hücre zarları arasında iyon aktarımı yapan bir antibiyotik, monensin sodyum tuzu)

| | | |
|-------|--|-----|
| 11.1 | Yapı ve Adlandırma | 477 |
| 11.2 | Alkollerin ve Eterlerin Fiziksel Özellikleri | 480 |
| 11.3 | Önemli Alkoller ve Eterler | 482 |
| 11.4 | Alkollerin Alkenlerden Sentezi | 484 |
| 11.5 | Oksiciva Katılması-Civa Ayrılması Tepkimesiyle Alkenlerden Alkollerin Eldesi | 485 |
| 11.6 | Hidroborasyon: Organoboraların Sentezleri | 488 |
| 11.7 | Hidroborasyon-Yükseltgemeye Alkenlerden Alkollerin Eldesi | 490 |
| 11.8 | Alkollerin Tepkimeleri | 493 |
| 11.9 | Alkollerin Asit Olarak Davranışı | 494 |
| 11.10 | Alkollerin Mesilatlarla ve Tosilatlarla Dönüştürülmesi | 495 |
| 11.11 | S_N2 Tepkimelerinde Mesilatlar ve Tosilatlar | 497 |

Kimyası... Alkil Fosfatlar 498

| | | |
|-------|---|-----|
| 11.12 | Alkollerin Alkil Halojenürlere Dönüştürülmesi | 499 |
| 11.13 | Alkollerin Hidrojen Halojenürlerle Tepkimelerinden Alkil Halojenürlerin Elde Edilmesi | 499 |
| 11.14 | Alkollerin PBr_3 veya $SOCI_2$ ile Tepkimelerinden Alkil Halojenürlerin Elde Edilmesi | 502 |

- 11.15 Eterlerin Sentezi 503
 11.16 Eterlerin Tepkimeleri 507
 11.17 Epoksitler 508

Kimyası... Sharpless Asimetrik Epoksitlemesi 510

- 11.18 Epoksitlerin Tepkimeleri 512

Kimyası... Epoksitler, Karsinojenler ve Biyolojik Yükseltgenme 514

- 11.19 Alkenlerin Epoksitler Üzerinden Anti-Hidroksillenmesi 516
 11.20 Taç Eterler: Bağlı Olarak Polar Olmayan Aprotik Çözücülerde Faz-Transfer Kataliziyle Nükleofilik Yer Değiştirme 519
 11.21 Alkenlerin, Alkollerin ve Eterlerin Tepkimelerinin Özeti 523

Bölüm 12 Alkollerin Karbonil Bileşiklerinden Sentezi. Yükseltgenme-İndirgenme ve Organometalik Bileşikler 529

Koenzim NADH'nin İki Hali 529

▲ (Moleküler grafik: Nikotinamid [niasin])

- 12.1 Giriş 530
 12.2 Organik Kimyada Yükseltgenme-İndirgenme Tepkimeleri 532
 12.3 Karbonil Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Alkollerin Eldesi 533

Kimyası... Alkol Dehidrojenaz 536

Kimyası... Karbonil Gruplarının Stereoseçimli İndirgenmeleri 537

- 12.4 Alkollerin Yükseltgenmesi 538
 12.5 Organometalik Bileşikler 543
 12.6 Organolityum ve Organomagnezyum Bileşiklerinin Elde Edilişi 544
 12.7 Organolityum ve Organomagnezyum Bileşiklerinin Tepkimeleri 546
 12.8 Grignard Reaktiflerinden Alkollerin Eldesi 549
 12.9 Lityum Dialkylkupratlar: Corey-Posner, Whitesides-House Sentezi 556
 12.10 Koruyucu Gruplar 559

Birinci Karma Problem Takımı 566

Bölüm 13 Konjuge Doymamış Sistemler 571

Sentetik Moleküllerde Nobel Ödüllüleri 571

▲ (Moleküler grafik: Morfin, Diels-Alder tepkimesi içeren sentezi)

- 13.1 Giriş 572
 13.2 Allilik Yer Değiştirme ve Allil Radikali 573
 13.3 Allil Radikallerinin Kararlılığı 577
 13.4 Allil Katyonu 580
 13.5 Rezonans Kurallarının Özeti 582
 13.6 Alkadienler ve Doymamışlığı Fazla Olan Hidrokarbonlar 586
 13.7 1,3-Bütadien: Elektron Delokalizasyonu 587

- 13.8 Konjuge Dienlerin Kararlılığı 589
 13.9 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi 591

Kimyası... Görmenin Fotokimyası 596

- 13.10 Konjuge Dienler: Elektrofilik Atak: 1,4 Katılması 600
 13.11 Diels-Alder Tepkimesi: Dienlerin 1,4-Siklokatılma Tepkimeleri 604

Bölüm 14 Aromatik Bileşikler 619

"Yeşil" Kimya 619

▲ (Moleküler grafik: Aromatik hidrokarbon ailesinde ana molekül, benzen)

- 14.1 Giriş 620
 14.2 Benzen Türevlerinin Adlandırılması 621
 14.3 Benzenin Tepkimeleri 623
 14.4 Benzenin Kekule Yapısı 624
 14.5 Benzenin Kararlılığı 626
 14.6 Benzenin Yapısıyla İlgili Modern Teoriler 627
 14.7 Hückel Kuralı: $(4n + 2) \pi$ Elektron Kuralı 630
 14.8 Diğer Aromatik Bileşikler 637

Kimyası... Nanotüpler 641

- 14.9 Heterohalkalı Aromatik Bileşikler 642
 14.10 Biyokimyada Aromatik Bileşikler 643
 14.11 Aromatik Bileşiklerin Spektroskopisi 646

Kimyası... Güneş Koruyucuları (Güneş Işınlara Maruz Kalma ve Bunun Etkileri) 650

Bölüm 15 Aromatik Bileşiklerin Tepkimeleri 611

Tirolsinin Biyosentezi: İyot İçeren Aromatik Yer Değiştirme 611

▲ (Moleküler grafik: Metabolik hızın düzenlenmesiyle ilgili aromatik iyot-içeren bir hormon, Tirolsin)

- 15.1 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirme Tepkimeleri 662
 15.2 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirme İçin Genel Bir Mekanizma: Arenyum İyonları 663
 15.3 Benzenin Halojenlenmesi 665
 15.4 Benzenin Nitrolanması 667
 15.5 Benzenin Sülfolanması 668
 15.6 Friedel-Crafts Alkillemesi 669
 15.7 Friedel-Crafts Açılmesi 671
 15.8 Friedel-Crafts Tepkimelerinin Kısıtlamaları 673
 15.9 Friedel-Crafts Açılmelemlerinin Sentetik Uygulamaları: Clemmensen İndirgemesi 675
 15.10 Etkinlik ve Yönlendirme Üzerine Sübstitüent Etkileri 677
 15.11 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirmede Sübstitüent Etkileri Teorisi 680

Kimyası... Tirolsin Biyosentezinde İyotun Katılımı 690

- 15.12 Alkilbenzenlerin Yan Zincir Tepkimeleri 692

Kimyası... Endüstriyel Stiren Sentezi 693

- 15.13 Alkenilbenzenler 696
 15.14 Sentetik Uygulamalar 698
 15.15 Nükleofilik Yer Değiştirme Tepkimelerinde Benzilik ve Alilik Halojenürler 702
 15.16 Aromatik Bileşiklerin İndirgenmesi 704

Bölüm 16 Aldehitler ve Ketonlar I. Karbonil Grubuna Nükleofilik Katılma 714

Çok Yönlü Bir Vitamin, Piridoksin (Vitamin B₆) 714

▲ (Moleküler grafik: Piridoksal fosfat [vitamin B₆])

- 16.1 Giriş 715
 16.2 Aldehitler ve Ketonların Adlandırılması 716
 16.3 Fiziksel Özellikleri 717
 16.4 Aldehitlerin Sentezleri 719
 16.5 Ketonların Sentezleri 723
 16.6 Karbon-Oksijen İkili Bağına Nükleofilik Katılma 727
 16.7 Alkollerin Katılması: Yarı-Asetaller ve Asetaller 730
 16.8 Amonyak Türevlerinin Katılması 738

Kimyası... Pridoksal Fosfat 742

- 16.9 Hidrojen Siyanür Katılması 743
 16.10 Yilürlerin Katılması: Wittig Tepkimesi 745
 16.11 Organometalik Reaktiflerin Katılması: Reformatsky Tepkimesi 749
 16.12 Aldehitlerin ve Ketonların Yükseltgenmesi 750
 16.13 Aldehitler ve Ketonlar İçin Kimyasal Analizler 752
 16.14 Aldehit ve Ketonların Spektroskopik Özellikleri 753

Bölüm 17 Aldehitler ve Ketonlar II. Aldol Tepkimeleri 766

TIM (Trio Fosfat Isomeraz) Enol Üzerinden Karbonun Geri Kazanımı 766

▲ (Moleküler grafik: Metabolik enerji üretiminde bir anahtar ara ürün, gliseraldehit-3-fosfat)

- 17.1 Karbonil Bileşiklerinin α -Hidrojenlerinin Asitliği: Enolat Anyonları 767
 17.2 Keto ve Enol Tautomerleri 769
 17.3 Enoller ve Enolat Anyonları Üzerinden Olan Tepkimeler 770
 17.4 Aldol Tepkimeleri: Enolat Anyonlarının Aldehitlere ve Ketonlara Katılması 776
 17.5 Çapraz Aldol Tepkimeleri 780
 17.6 Aldol Kondensasyonlarıyla Halkalanmalar 786
 17.7 Lityum Enolatlar 788

Kimyası... Silil Enol Eterler 792

- 17.8 α -Selenleme: α,β -Doymamış Karbonil Bileşiklerinin Sentezi 794
 17.9 α,β -Doymamış Aldehitler ve Ketonlara Katılmalar 795

Kimyası... DNA'nın Parçalanması İçin Kalikamisin γ_1^I Aktivasyonu 799

Bölüm 18 Karboksilik Asitler ve Türevleri, Açıl Karbonunda Nükleofilik Katılma-Ayrılma 810

Bir Genel Bağ 810

▲ (Moleküler grafik: Bir poliamit olan naylon 6,6'nın bir kısmı)

- 18.1 Giriş 811
- 18.2 Adlandırma ve Fiziksel Özellikleri 811
- 18.3 Karboksilik Asitlerin Sentezi 820
- 18.4 Açıl Karbonunda Nükleofilik Katılma-Ayrılma 822
- 18.5 Açıl Klorürler 825
- 18.6 Karboksilik Asit Anhidritleri 827
- 18.7 Esterler 828
- 18.8 Amitler 836

Kimyası... Penisilinler 844

- 18.9 α -Halo Asitler: Hell-Volhard-Zelinski Tepkimesi 844
- 18.10 Karbonik Asit Türevleri 846
- 18.11 Karboksilik Asitlerin Dekarboksilasyonu 849

Kimyası... Tiyamin 850

- 18.12 Açıl Bileşikleri İçin Kimyasal Denemeler 851

Özel Konu B: Basamaklı Büyüyen Polimerler 868

Bölüm 19 β -Dikarbonil Bileşiklerinin Sentezleri ve Tepkimeleri: Enolat Anyonlarıyla İlgili Daha Fazla Kimyasal Bilgi 877

Sahte Bileşikler 877

▲ (Moleküler grafik: Bir doğal substrat gibi maskeleyerek antikanser etkinlik gösteren bir enzim inhibitörü, 5-Flourourasil)

- 19.1 Giriş 878
- 19.2 Claisen Kondensasyonu: β -Keto Esterlerin Sentezi 879
- 19.3 Aseto Asetik Ester Sentezi: Metil Ketonların (Süstitüe Asetonlar) Sentezi 885
- 19.4 Malonik Ester Sentezi: Süstitüe Asetik Asitlerin Sentezi 892
- 19.5 Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Daha İleri Tepkimeleri 896
- 19.6 Ester ve Nitrillerin Doğrudan Alkillenmesi 897
- 19.7 1,3-Ditiyanların Alkillenmesi 898
- 19.8 Knoevenagel Kondensasyonu 900
- 19.9 Michael Katılmaları 900

Kimyası... Kendi Kendini Yok Eden Bir Enzim Substratı 902

- 19.10 Mannich Tepkimesi 902
- 19.11 Enaminlerin Sentezi: Stork Enamin Tepkimeleri 904
- 19.12 Barbitüratlar 908

Kimyası... Antikor Katalizli Aldol Katılması 910

| | |
|---|------------|
| Özel Konu C: Tiyoller, Kükürt Yilürleri ve Disülfürler | 923 |
| Özel Konu D: Tiyol Eterleri ve Lipit Biyosentezleri | 928 |

Bölüm 20 Aminler 942

Nörotoksinler ve Sinir İleticileri 942

▲ (Moleküler grafik: Zehirli ok kurbağalarından izole edilen bir felç edici bir nörotoksin, Histriyonikatoksin)

| | |
|---|-----|
| 20.1 Adlandırma | 944 |
| 20.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri ve Yapıları | 945 |
| 20.3 Aminlerin Bazlığı: Amin Tuzları | 947 |

Kimyası... Enantiyomerlerin HPLC Yarılması 954

| | |
|--|-----|
| 20.4 Biyolojik Önemi Olan Bazı Aminler | 955 |
| 20.5 Aminlerin Eldesi | 957 |
| 20.6 Aminlerin Tepkimeleri | 965 |
| 20.7 Aminlerin Nitröz Asitle Tepkimeleri | 966 |

Kimyası... Nitrozoaminler 968

| | |
|--|-----|
| 20.8 Arendiazonyum Tuzlarının Yer Değiştirme Tepkimeleri | 969 |
| 20.9 Arendiazonyum Tuzlarının Kenetlenme Tepkimeleri | 972 |
| 20.10 Aminlerin Sülfonil Klorürle Tepkimeleri | 975 |
| 20.11 Sülfä İlaçları: Sülfanilamit | 977 |
| 20.12 Aminlerin Analizi | 980 |
| 20.13 Amonyum Bileşiklerini İçeren Ayrılmalar | 982 |

| | |
|---|-------------|
| Özel Konu E: Heterohalkalı Aminlerin Tepkimeleri ve Sentezleri | 997 |
| Özel Konu F: Alkaloitler | 1008 |

Bölüm 21 Fenoller ve Aril Halojenürler: Nükleofilik Aromatik Yer Değiştirme 1014

Gümüş Kupa 1014

▲ (Moleküler grafik: Kupa şeklinde bir molekül, 4-ter-Bütikaliks[4]aren)

| | |
|--|------|
| 21.1 Fenollerin Yapıları ve Adlandırılmaları | 1015 |
| 21.2 Doğal Olarak Oluşan Fenoller | 1016 |
| 21.3 Fenollerin Fiziksel Özellikleri | 1017 |
| 21.4 Fenollerin Sentezleri | 1017 |

Kimyası... Poliketit Antikanser Antibiyotik Biyosentezi 1018

| | |
|--|------|
| 21.5 Asitler Olarak Fenollerin Tepkimeleri | 1023 |
| 21.6 Fenollerin O-H Grubunun Diğer Tepkimeleri | 1025 |
| 21.7 Alkil Aril Eterlerin Bölünmesi | 1026 |
| 21.8 Fenollerin Benzen Halkasının Tepkimeleri | 1027 |
| 21.9 Claisen Çevrilmesi | 1029 |
| 21.10 Kinonlar | 1030 |
| 21.11 Aril Halojenürler ve Nükleofilik Aromatik Yer Değiştirme | 1032 |

Kimyası... Bir PCB Türevinin Bakteriyel Dehalojenlenmesi 1035**21.12 Fenollerin ve Aril Halojenürlerin Spektroskopik Analizleri 1039****İkinci Karma Problem Takımı 1050****Özel Konu G: Elektrosiklik ve Siklokatılma Tepkimeleri 1056****Özel Konu H: Çevremizdeki Organik Halojenürler ve Organometalik Bileşikler 1071****Özel Konu I: Geçiş Metalli Organometalik Bileşikler 1077****Bölüm 22 Karbohidratlar 1088****Hastalıklarda ve İyileşmede Karbohidrat Tanınması 1088****▲ (Moleküler grafik: Tanınmada ve yaralanmış dokunun iyileşmesinde önemli bir karbohidrat, sialil Lewis*)**

- 22.1 Giriş 1089
- 22.2 Monosakkaritler 1092
- 22.3 Mutarotasyon 1098
- 22.4 Glikosit Oluşumu 1099
- 22.5 Monosakkaritlerin Diğer Tepkimeleri 1102
- 22.6 Monosakkaritlerin Yükseltgenme Tepkimeleri 1104
- 22.7 Monosakkaritlerin İndirgenmesi: Alditoller 1110
- 22.8 Monosakkaritlerin Fenilhidrazinle Tepkimeleri: Osazonlar 1110
- 22.9 Monosakkaritlerin Sentezi ve Küçültülmesi 1112
- 22.10 Aldozların D Ailesi 1114
- 22.11 D-(+)-Glikozun Konfigürasyonuna Fischer Kanıtı 1114
- 22.12 Disakkaritler 1118

Kimyası... Yapay Tatlandırıcılar (Ne Kadar Tatlı) 1122

- 22.13 Polisakkaritler 1123
- 22.14 Biyolojik Önemi Olan Diğer Şekerler 1128
- 22.15 Azot İçeren Şekerler 1129
- 22.16 Hücre Yüzeyinin Glikolipit ve Glikoproteinleri 1130
- 22.17 Karbohidrat Antibiyotikler 1132

Bölüm 23 Lipitler 1142**Sinirlerin Yalıtımı 1142****▲ (Moleküler grafik: Miyelin kılıfı zarlarında bulunan bir spingomiyelin molekülü)**

- 23.1 Giriş 1143
- 23.2 Yağ Asitleri ve Triasilgliseroller 1144

Kimyası... Olestra ve Katı Yağlar Yerine Kullanılan Diğer Maddeler 1148

- 23.3 Terpenler ve Terpenoitler 1152
- 23.4 Steroitler 1156
- 23.5 Prostaglandinler 1165
- 23.6 Fosfolipitler 1167
- 23.7 Mumlar 1170

Bölüm 24 Amino Asitler ve Proteinler 1179

Katalitik Antikorlar: Tasarımcı Katalizörler 1179

▲ (Moleküler grafik: Bir bağlı hapteni olan sentetik bir Diels–alderaz katölizörü)

- 24.1 Giriş 1180
- 24.2 Amino Asitler 1181
- 24.3 α -Amino Asitlerin Laboratuvar Sentezleri 1186
- 24.4 Polipeptitlerin ve Proteinlerin Analizi 1190
- 24.5 Polipeptitlerin ve Proteinlerin Amino Asit Sırası 1193
- 24.6 Polipeptitlerin ve Proteinlerin Birincil Yapıları 1196

Kimyası... Orak Hücre Anemisi 1199

- 24.7 Polipeptit ve Protein Sentezleri 1200
- 24.8 Proteinlerin İkincil, Üçüncül ve Dördüncül Yapıları 1205
- 24.9 Enzimlere Giriş 1212
- 24.10 Lisozim: Bir Enzimin Etkime Şekli 1213
- 24.11 Serin Proteazlar 1215

Kimyası... Bazı Katalitik Antikorlar 1220

- 24.12 Hemoglobin: Bir Konjuge Protein 1222

Bölüm 25 Nükleik Asitler ve Protein Sentezi 1228

Aileleri Bulmada Araçlar 1228

▲ (Moleküler grafik: Bir elektrostatik potansiyel haritası olarak van der Waals yüzeyi gösterilen bir sitosin–guanin baz çifti)

- 25.1 Giriş 1229
- 25.2 Nükleotitler ve Nükleositler 1229
- 25.3 Nükleosit ve Nükleotitlerin Laboratuvar Sentezleri 1232
- 25.4 Deoksiribonükleik Asit (DNA) 1236
- 25.5 RNA ve Protein Sentezi 1243
- 25.6 DNA'nın Baz Diziliş Sırasının Tayini 1250
- 25.7 Oligonükleotitlerin Laboratuvar Sentezleri 1253
- 25.8 Polimeraz Zincir Tepkimesi 1255

Seçilmiş Problemlerin Cevapları AI

Sözlük GI

Fotoğraf, Resim, Şekil ve Çizelgelerin Kaynakları CI

Dizin II

Yazarlar Hakkında

T. W. GRAHAM SOLOMONS

T. W. Graham Solomons lisans eğitimini Citadöl'da yaptı ve organik kimyada doktor ünvanını 1959'da Duke Üniversitesi'nde aldı. Doktorasında C. K. Bradsher ile çalıştı. Daha sonra, Sloan Vakfının verdiği bursla, doktora sonrası çalışmalarını V. Boekelheide ile birlikte devam etti. 1960'ta Kuzey Florida Üniversitesi'nin fakültesinde kurucu üye oldu ve 1973'te Kimya Profesörü, 1992'de *Emekli* Profesör oldu. 1994'te René Descartes (Paris VSEPR) Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümünde ziyaretçi profesör olarak bulundu. Sigma Xi, Phi Lambda Upsilon ve Sigma Pi Sigma üyesidir. Amerikan Kimya Topluluğu Petrol Araştırma Teşkilatı ve Araştırma şirketlerinden araştırma bursları kazanmıştır. Senelerce USF'de lisans düzeyi öğrencilerinin araştırma değişim programlarında NSF sponsorluğu müdürlüğü yapmıştır. Araştırma konuları heterosiklik kimya ve alışılmamış aromatik bileşikler alanıdır. Yayınlarını "*Journal of American Chemical Society*", "*Journal of Organic Chemistry*" ve "*Journal of Heterocyclic Chemistry*"de yapmıştır. Eğiticiiliği yönüyle bir çok ödöl almıştır. Organik Kimya ders kitapları 20 senedir kullanılmakta olup, bu kitapları Japuncaya, Çinceye, Arapçaya, Portekizceye, İspanyolcaya, İtalyancaya, Malezyacaya, Koreceye çevrilmiştir. Kendisi ve karısı Judith'in jeofizikçi olan bir kızı ve iki küçük oğlu vardır.

CRAIG BARTON FRYHLE

Craig Barton Fryhle Pasifik "Lutheran" Üniversitesinde Doçent olup, Kimya Bölümü Başkanıdır. Lisans derecesini "Gettysburg" kolejinde Ph. D. Diplomasını ise "Brown" Üniversitesinden almıştır. Profesör Fryhle'in araştırma sahası şikimik asit sürecindeki enzimler ve metabolitlerdir. Devamlı araştırma konuları şikimik asitin esterleşmesi mekanizmasında substratların konformasyon çalışmaları, moleküler modelleme ve NMR spektrometresiyle benzetmeler ve şikimik asit sürecinde enzimlerin yapı ve etkinlikleri üzerinde çalışmalardır. Milli Bilim Vakfından, özel kuruluşlardan, M. J. Murdock firmasından araştırma ve alet kurma ödülleri almıştır. Profesör Fryhle'in kimya eğitimi çalışmaları organik kimyada aktif ve bilgisayar destekli eğitim programlarını, lisans seviyesi organik kimya derslerinde yeni deneylerin geliştirilmesini, aletsel analiz derslerini ve bu kitabın önceki baskılarındaki yapılan çalışmaları içerir. Seattle devlet okullarında fen programlarında gönüllü olarak çalışmıştır. Amerikan Kimya Derneği Puget Ses Bölümünde 1999'da müdürlük yapmıştır. Seattle'da karısı Deanna ve kızları Lauren ve Heather'la birlikte yaşamaktadır.

Öğrencilere

Yaygın kanıların aksine organik kimya zor bir ders olmayabilir. Sizlere tartışmalar sunan tartışmalara açık bir derstir. Bu derste şimdiye kadar gördüğünüz derslerden çok daha fazla şey öğreneceksiniz ve bu öğrendikleriniz yaşamla ve çevrenizde olanlarla ilişkilidir. Organik kimya olaylara, konulara mantıklı ve sistemli olarak yaklaştığı için; doğru çalışma alışkanlıkları, organik kimya bilgilerinizin geliştirilmesinde size oldukça tatmin edici tecrübeler kazandıracaktır. Burada size nasıl çalışacağınıza dair bazı tavsiyeler verilecektir.

- 1. Günü gününe çalışınız. Hiç bir zaman geride kalmayınız.** Organik kimya dersi daha önce gördüğünüz bir kavram veya bilgi üzerine başka bir bilginin inşa edildiği bir derstir. Bu bakımdan ders hocanızla beraber gitmek hatta biraz onun önünde olmak esastır. İdeal olanı, sınıfta hocanızdan bir gün önde olmayı denemenizdir. Bunu yaptığınızda konuya önceden aşina olduğunuz için, dersi çok daha kolay anlayacak ve ders size daha yararlı olacaktır. Konuya önceden yakın olduğunuz için sınıfta fikir geliştirme ve açıklama bakımından da faydalı olacaktır.
- 2. Küçük birimlerle konuları çalışınız ve yeni bir konuyu iyice anladığınızdan emin olmadan sonraki konuya geçmeyiniz.** Organik kimya birikebilir bir yapıya sahip olduğu için her bir yeni fikir önünüze çıktığında bir sonraki kavrama geçmeden önce onu tam olarak anlamaya çalışmanız öğrenmenizde çok etkili olacaktır. Bir çok temel kavram *Araç kutusu ikonlarıyla* kenarda ve bunlara eşlik eden başlıklarda verilmiştir. Bu kavramları öğrendiğinizde, organik kimyadaki başarınız için gerekli olan araçların bir kısmını da kazanmış olacaksınız. Organik kimya hakkında düşünme ve çalışmayla ilgili önerilere, başlıklarla ve *Çalışma Önerisi ikonlarıyla* dikkat çekilmiştir. Bir kavrama Araç kutusu veya Çalışma Önerisi ikonlarıyla dikkat çekilmiş olup olmamasına bakılmaksızın anlamadan ileriye geçilmemelidir.

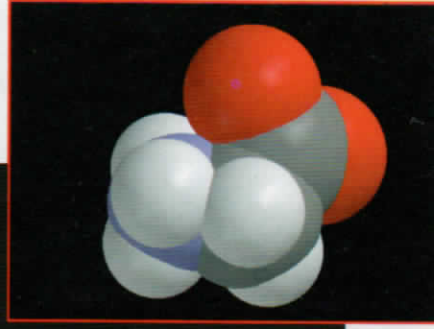
3. Bölüm içerisinde verilen problemlerin tümünü çalışınız. İlerlemenizi kontrol etmek için bölüm içerisinde verilen problemleri çalışmanız (çözmeniz) gerekir. Bu problemler size açıklanan konuları anlayıp anlamadığınıza karar vermeniz amacıyla düzenlenmiştir. Eğer bu problemleri çözebilirseniz ileriye devam edebilirsiniz, eğer bu problemleri anlayamazsanız tekrar daha önce verilen konulara dönüp yeniden çalışmalısınız. Hocanız tarafından bölüm sonundaki problemlerle ilgili verilen ödevleri yapmalısınız. Bütün problemleri deftere çözünüz. Hocanızdan yardım gerekli olduğunda kitabınızla beraber bu defteri de götürünüz.

4. Çalışırken yazınız. Tepkimeleri, mekanizmaları, yapıları vb. defalarca yazınız. Organik kimya en iyi şekilde, bakarak, kitaptaki konulara dikkat çekerek vb. yollarla değil, yazarak öğrenilir. Bunun en önemli sebebi organik yapıların, mekanizmaların ve tepkimelerin karmaşık olmasıdır. Bunları tam anladığınızı düşünebilirsiniz, ancak algılamada eksikler olacaktır. Tepkime mekanizması size bir bakıma bir şeyler ifade edebilir, ancak çok daha iyi anlamanız gerekir. Konuları bir başkasına anlatabilmeniz için çok iyi bilmeniz gerekir. Bu seviyede bir öğrenme, genellikle hepimiz için yazma yoluyla kazanılır. Tepkime mekanizmalarının ayrıntılarını; örneğin hangi atomun hangi atoma bağlandığını, tepkimede hangi bağ kırılıp hangi bağın oluştuğunu, yapıyla ilgili üç boyutlu görünüşleri, ancak yazarak yeterli dikkati verebilir ve öğrenebiliriz. Tepkimeleri ve mekanizmaları yazdığımızda, organik kimyayı başarmak için gerekli olan bilgilerin uzun süreli akılda yer alması için gerekli bağlantıları beynimizde sağlamış oluruz. Organik kimya dersinden alacağınız notun bu dersi çalışırken yazarak doldurduğunuz sayfalarla orantılı olduğunu size garanti edebiliriz.

5. **Öğreterek ve açıklamalar yaparak çalışınız.** Bir arkadaşınızla beraber çalışınız. Birbirinize kavramları ve mekanizmaları anlatınız. İkili olarak çalışmada ders hocanızın vereceği alıştırmaları ve *Öğrenme Grubu Problemlerini* birbirinize öğretme ve anlatmada aktif araç olarak kullanabilirsiniz.
6. **Çalışma Kılavuzu'nda verilen problem cevaplarını uygun şekilde kullanınız.** Bu cevaplardan iki şekilde yararlanabilirsiniz: (1) Bir problemin çözümünü tamamladıktan sonra cevabınızı çalışma kılavuzuyla kontrol etmek için kullanınız. (2) Problemi çözerken bir yerde takıldığınızda sadece takıldığınız yere bakıp tekrar geriye giderek probleme devam ediniz. Bir problemin değeri onu çözümlemesidir. Eğer problemi sadece okur ve cevabına bakarsanız, öğrenmede en önemli araçtan kendinizi mahrum etmiş olursunuz.
7. **Çalışma Kılavuzu'nun giriş kısmında "Bulmaca Çözümü veya Yapı Herşeydir" başlığıyla verilen kısımları genel kimyadan organik kimyaya geçişte**

başlangıç için verilen köprülerdir. Bu bölüm size genel kimyada gördüğünüz, öğrendiğiniz bazı kavramların organik kimyayla ilişkisini görmek için yardımcı olabilir. Ayrıca eski bilgilerinizi tazeler ve organik kimyayı anlamanızı kolaylaştırır. Organik kimyadaki temel kuralları ve özellikle yapıları değerlendirmenizi, anlamanızı kolaylaştırır. Konu olarak sizden önde olarak düşündüğünüz kavramlarda, zor meselelerde karışıklıkları azaltır. Gerçekten yapıları bir kere anlamaya başladığınızda organik kimyanın zorluğu da idare edilebilir ölçülere gelir.

8. **Çalışırken molekül modelleri kullanınız.** Organik moleküllerin üç boyutlu yapılarından dolayı, bu yapıları anlamada, molekül modellerinin kullanımı oldukça yardımcı olabilir. Pahalı olmayan bir molekül modeli seti satın alınız ve ihtiyacınız olduğunda üç boyutlu yapıyı anlamak için kullanınız. Ders kitabına yardımcı olmak üzere verilen *Çalışma Kılavuzu*nun ekinde yararlı olabilecek molekül model alıştırmaları vardır.



Karbon Bileşikleri ve Kimyasal Bağlar

Yaşam Organik Kimyadır

Bilimadamları uzun süreden beri dünyada yaşamın nasıl başladığı sorusuyla ve evrende bir yerlerde yaşam olup olmadığıyla ilgilenmişlerdir. Bazı belirtilere göre, yaşamın ortaya çıkması için gerekli organik bileşiklerin çoğu, dünya tarihinin ilk dönemlerinde dünya atmosferinde düşen yıldırımlar tarafından oluşturulmuştur. Diğer belirtilere göreyse, yaşam okyanusların derinliklerinde, sıcak suların çıktığı kaynakların, hammaddelerden karbon içeren bileşiklerin oluşması için gerekli tepkime enerjisini sağlamasıyla oluşmuştur. Hâlâ bazı belirtiler, yaşam için gerekli organik bileşiklerin oluştuğu tepkimele- rin kil tabakaları üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir.

Son zamanlarda, yıldızlar arası uzaydan ve Mars'tan gelen meteoritlerde organik mole- küller bulunmasının yol açtığı dünya çapındaki heyecan, dünyamızın mavi ve yeşil ya-şam ortamından ötede yaşam olabileceği fikrini gündeme getirmiştir. Acaba, evrende diğer yerlerde organik moleküller dünyadakiyle aynı ölçekte oluşmuş mudur? Yoksa, yaşamın yapı blokları olan basit organik moleküller uzayın derinliklerinden dünyaya me-

teorlar tarafından mı getirilmiştir? Bazı meteoritlerde bulunan organik molekül türleri, proteinleri oluşturan aminoasitleri ve kesecikler denen moleküler bölmeleri oluşturan lipid moleküllerini içerir. Bazı meteoritlerde ortalama olarak ağırlıklarının %7'si kadar organik madde bulunmuştur. Bazı tahminlere göre, dünyada mevcut toplam biyokütleden (10^{18} g) daha fazla organik madde (10^{30} g), karbon içeren meteoritler tarafından 300 milyon yıl önce dünyaya ulaştırılmıştır. Bu meteoritler yaşamın başlaması için bolca ham organik madde sağlamışlardır.

Bütün bu teorilerin ortak noktasını, hem dünyada yaşamın varlığı hem de evrende yaşam olasılığı açısından, yaşamın kalbinin organik moleküller olduğu düşüncesi oluşturmaktadır.

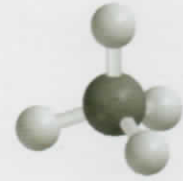
| | |
|------|--|
| 1.1 | Giriş |
| 1.2 | Organik Kimyanın Bir Bilim Olarak Gelişmesi |
| 1.3 | Organik Kimyanın Yapı Teorisi |
| 1.4 | Kimyasal Bağlar: Oktet Kuralı |
| 1.5 | Lewis Yapılarının Yazılması |
| 1.6 | Oktet Kuralının İstisnaları |
| 1.7 | Formal Yük |
| 1.8 | Rezonans |
| 1.9 | Kuantum Mekanik |
| 1.10 | Atomik Orbitaler |
| 1.11 | Moleküler Orbitaler |
| 1.12 | Metan ve Etanın Yapısı: sp^3 Melezleşmesi |
| 1.13 | Etenin (Etilen) Yapısı: sp^2 Melezleşmesi |
| 1.14 | Etinin (Asetilen) Yapısı: sp Melezleşmesi |
| 1.15 | Kuantum Mekanikinden Elde Edilen Önemli Kavramların Bir Özeti |
| 1.16 | Moleküler Geometri: Değerlik Kabuğu Elektron Çifti İtmesi (VSEPR) Modeli |
| 1.17 | Yapı Formüllerinin Gösterilmesi |

1.1 GİRİŞ

Organik kimya karbon bileşikleri kimyasıdır. Karbon bileşikleri gezegenimizde yaşamın temelidir. Karbon bileşikleri bütün genetik bilgilerimizi içeren deoksiribonükleik asitler (DNA'lar) gibi büyük sarmal moleküller halinde olabilir. Bedenimizdeki bütün tepkimeleri katalizleyen ve kanımızın, kaslarımızın, derimizin esas bileşenleri olan proteinler de organik moleküllerdir. Soluduğumuz havayla birlikte karbon bileşikleri yaşamı destekleyen enerjiyi sağlar.

Dünyada yaşamın başlangıcıyla ilgili bir teoriye göre, dünya tarihinin başlangıcında karbon atomlarının çoğu metan gazı, CH_4 , halinde bulunmaktaydı. Bu basit organik molekül karbon dioksit, su, amonyak ve hidrojenle birlikte dünyanın ilk atmosferinin başlıca bileşenydi. Elektrik boşalmaları (yıldırım gibi) ve yüksek enerjili ışınların atmosferden geçmesi denemeleri bu basit bileşiklerin etkinliği fazla olan parçalara bölündüğünü göstermiştir. Bu parçacıklar daha sonra amino asitler, formaldehit, hidrojen siyanür, purinler ve pirimidinler denen karmaşık molekülleri oluşturmak için bir araya gelirler. İlk zamanlardaki atmosferde oluşan bu ve diğer bileşiklerin yağmurlarla denize taşındığı ve denizin yaşamın oluşması için gerekli bütün bileşikleri içeren büyük bir depo haline geldiği düşünülmektedir. Amino asitler birbirleriyle etkileşerek proteinlere dönüşebilirler. Formaldehit molekülleri ise şekerleri oluşturabilir. Bazı şekerler, inorganik fosfatlarla birlikte purinler ve pirimidinlerle tepkimeye girerek ribonükleik asitlerin (RNA'lar) ve DNA'ların basit moleküllerine dönüşmüş olabilirler. RNA molekülleri, genetik bilgileri taşıyabildikleri ve bazıları tepkimeleri katalizledikleri için, kendi kendine çoğalan sistemlerin oluşumunda temel rol oynamış olabilir. Bu ilk sistemlerden, henüz tam anlaşılamamakla birlikte uzun doğal seçim süreci sonucunda günümüzde dünyada yaşayan canlıların hepsi oluşmuş olabilir.

Biz sadece, başlıca organik bileşiklerden oluşmuş, onlardan türemiş ve onlarla beslenen insanlar olmakla kalmıyoruz, aynı zamanda Organik Kimya Çağında yaşıyoruz. Giydiğimiz elbiseler, ister yün ve pamuk gibi doğal bileşikler olsun ister naylon ya da polyester olsun, karbon bileşiklerinden yapılmıştır. İçinde oturduğumuz evlerin yapımında kullanılan malzemelerin çoğu organikdir. Otomobilleri hareket ettiren benzin, tekerleklerini oluşturan lastik ve içlerini döşeyen plastiklerin hepsi organikdir. Hastalıkların tedavisinde ve etkilerinin giderilmesinde kullanılan ilaçların da çoğu organikdir.



Metan



Bir RNA molekülü

Organik bileşikler aynı zamanda birçok önemli sorunumuzun kaynağıdır. Çoğu organik bileşiklerin çevremize, başlangıçta amaçlananlardan farklı etkileri vardır. Bu durumların birkaçında daha fazla çevre dostu yöntemler geliştirilmiştir. Örneğin, yaygın olarak kullanılan böcek öldürücüler yerine, feromonlar denen doğal böcek çekiciler böcekleri tuzağa düşürmekte kullanılır. Dünyanın dış atmosferindeki ozon tabakasını bozan sprey itici gazları ve organik soğutucular yerine daha az zararlı bileşiklerin kullanımı konusundaki uluslar arası görüşmeler umut vermektedir. Benzinle çalışan otomobillerde daha yüksek verimli motorlar kullanılması, daha az benzin kullanımını ve havayı kirleten, sera etkisi yapan atıkların daha az olmasını sağlayacaktır.

Bu organik kimya çağında, çalışma felsefemiz olabildiğince "daha az kullan, tekrar kullan ve yeniden kullan" olmalıdır. Organik bileşikler bu çabalarda önemli bir rol oynar. Alkolsüz içeceklerle süt için kullanılan plastik şişeler, kumaş ve halı yapımında yeniden kullanılabilir. Kâğıt atıklarının yeniden kullanılması, kâğıt hamuru için daha az ağaç kesilmesini sağlar. Motor yağları, boyalar ve çözücüler çevre koruma kuruluşları tarafından toplanıp yeniden kullanılır. Kimya laboratuvarında deneyler daha küçük ölçeklerde gerçekleştirilerek daha az madde kullanılır ve daha az atık oluşur. Bu çabaları değerlendiren ve teşvik eden ABD Çevre Koruma Ajansı en etkili buluşları yapanları Başkanlık Yeşil Kimya Ödülüyle ödüllendirmektedir. Her tarafta, kimyacılar dünyanın yararına olacak çevre dostu yöntemler geliştirmektedir.

Organik kimyanın yaşamımızın her yönüyle ilgili olduğu açık bir gerçektir. Bunun farkına organik kimyayı en iyi şekilde anladıkça varacağız.

1.2 ORGANİK KİMYANIN BİR BİLİM OLARAK GELİŞMESİ

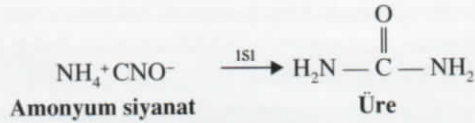
İnsanlar organik bileşikleri ve tepkimelerini binlerce yıldan beri kullanmaktadır. Bileşik yapılan ilk organik tepkime belki de ateşin keşfidir. Eski Mısırlılar organik bileşikler (indigo ve alizarin) kumaş boyamasında kullanmışlardır. Fenikeliler tarafından kullanılan ünlü "kraliyet pembesi" de bir tür istiridyeden elde edilen bir organik maddedir. Etil alkol elde etmek için üzümlerin mayalandırılması ve ekşimiş şarabın asidik özelliği, İncil'de söz edilmekle birlikte, muhtemelen daha önceden de bilinmekteydi.

Bir bilim olarak organik kimyanın yaşı 200 yıldan daha azdır. Çoğu bilim tarihçisi bunun başlangıcı olarak, hatalı bir inancın yıkıldığı ondokuzuncu yüzyıl başını kabul etmektedir.

1.2A Vitalizm

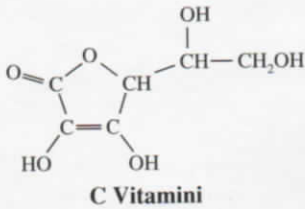
Bilim adamları 1780'li yıllarda **organik bileşiklerle inorganik bileşiklerin** farklılığını görmeye başlamışlardır. Organik bileşikler *canlı organizmalardan* elde edilebilen bileşikler olarak tanımlanmıştır. İnorganik bileşikler ise *canlı olmayan kaynaklardan* elde edilen bileşiklerdir. Bu farklılıkla birlikte "vitalizm" denen bir inanç gelişti. Bu düşünceye göre, bir organik bileşiğin sentezi için bir "yaşam gücü"nin işe karışması gerekliydi. Kimyacılar o dönemlerde böyle bir sentezin sadece canlı organizmalarda gerçekleştirilebileceğine inanıyorlardı. Bir kimya laboratuvarında cam balonlar içinde gerçekleştirilemeyeceği düşünülüyordu.

1828 ile 1850 yılları arasında sadece "inorganik" başlangıç maddelerinden çıkılarak bazı saf "organik" bileşikler sentezlendi. Bu sentezlerden ilki Friedrich Wöhler tarafından 1828'de gerçekleştirilmiştir. Wöhler, bir organik bileşik olan ürenin (idrardaki bileşiklerden biridir) inorganik bir bileşik olan amonyum siyanatın sulu çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edilebileceğini buldu.



Bilim çevrelerinde "vitalizm" Wöhler'in sentezinden sonra yavaş yavaş yok olduğu halde, bu yok oluş 1850'den sonra organik kimya biliminin gösterdiği gelişmeyle tamamlanmıştır.

Bilimde vitalizmin sona ermesine rağmen, günümüzde "organik" kelimesi "organik vitaminler" ve "organik gübreler" terimlerinde olduğu gibi "yaşayan organizmalardan elde edilen" anlamında kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan "organik besin" terimi, yapay gübre ve böcek ilaçları kullanılmadan yetiştirilen besinler anlamına gelmektedir. Kimyacılar tarafından sentezlenmeyip doğal kaynaklardan elde edilen vitaminlere de "organik vitamin" denmektedir. Böcek ilaçları bulaşmış besinlerin kullanımına karşı fikirlerin doğruluğu yanında, organik tarımın çevre açısından yararları da vardır. "Doğal" vitaminler yapay vitaminlerde bulunmayan yararlı maddeler içerebilirler. Yine de, örneğin saf "doğal" C vitamininin saf "sentetik" C vitamininden daha sağlıklı olduğunu iddia etmek mümkün değildir, çünkü bu iki madde her yönüyle birbirinin aynıdır. Yaşayan organizmalardan elde edilen bileşikler inceleyen bilime günümüzde doğal ürünler kimyası denmektedir.



1.2B Ampirik ve Moleküler Formüller

Onsekizinci ve ondokuzuncu yüzyıllarda organik maddelerin analizi için nitel ve nicel yöntemlerde önemli ilerlemeler sağlanmıştır. Antoine Lavoisier 1784'te organik bileşiklerin başlıca karbon, hidrojen ve oksijenden oluştuğunu ilk defa göstermiştir. Organik bileşiklerin bileşimlerinin belirlenmesi için kullanılan *nicel* yöntemler 1811 ile 1831 arasında Justus Liebig, J. J. Berzelius ve J. B. A. Dumas tarafından geliştirilmiştir.

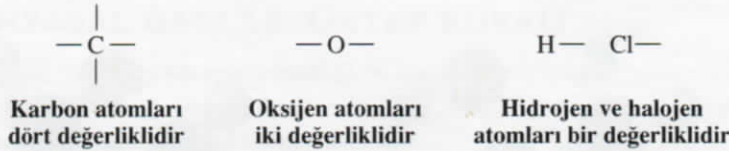
Stanislao Cannizzaro'nun 1860'ta, Amedeo Avogadro'nun daha önceden (1811) ortaya attığı **ampirik** ve **moleküler formüller** hipotezinin doğru olduğunu göstermesiyle büyük bir karmaşa sona ermiştir. Bunun sonucunda, daha önceden aynı formülle gösterilen birçok molekülün farklı sayılarda atom içerdiği görülmüştür. Örneğin, eten, siklopentan ve sikloheksan aynı ampirik formüle sahiptir: CH_2 . Oysa bunların moleküler formülleri sırasıyla C_2H_4 , C_5H_{10} ve C_6H_{12} 'dir. Bu kitabın Çalışma Kılavuzunun (A) eki, ampirik ve moleküler formüllerin nasıl belirlendiğiyle ilgili açıklama içermektedir.

1.3 ORGANİK KİMYANIN YAPI TEORİSİ

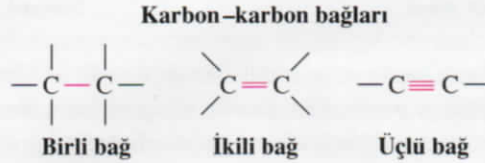
August Kekulé, Archibald Scott ve Alexander M. Butlerov 1858 ile 1861 yılları arasında birbirlerinden bağımsız çalışarak kimyanın en temel teorilerinden birinin, **yapı teorisinin** temellerini attılar.

Bu teorinin başlıca iki ana maddesi vardır:

1. Organik bileşiklerdeki elementlerin atomları belirli sayıda bağlar oluşturabilir. Bu bağ oluşturabilme ölçüsüne **değerlik** denir. *Dört değerlikli* karbon atomu dört bağ oluşturur. Oksijen *iki değerlikli*dir; hidrojen ve halojenler (genellikle) *bir değerlikli*dir.



2. Bir karbon atomu değerliklerinden birini ya da daha fazlasını diğer karbon atomlarıyla bağ oluşturmakta kullanabilir.

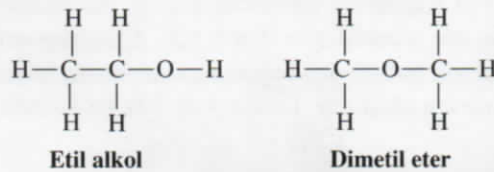


Couper orjinal yayınında bu bağları, bu kitapta çizilen formüllerde olduğu gibi göstermiştir. Kekulé hazırladığı ders kitabında (1861'de basılmıştır) Organik Kimyaya modern tanımını vermiştir: *karbon bileşiklerinin incelenmesi bilimi*.

1.3A İzomerler: Yapı Formüllerinin Önemi

Yapı teorisi ilk organik kimyacıların çözemedikleri sorunu çözmeye başlamalarını sağlamıştır. Bu sorun **izomeri** sorunuymdu. Bu kimyacılar sık sık **aynı molekül formülüne sahip farklı bileşik örnekleriyle** karşılaştılar. Böyle bileşiklere **izomerler** denir.

Bir örneği göz önüne alalım. Molekül formülü C_2H_6O biçiminde olan iki bileşik, farklı özelliklere sahip olduklarından (bkz. Çizelge 1.1) birbirlerinden belirgin biçimde farklı olan bileşiklerdir. Bu bileşikler bu nedenle bir diğerinin izomeri olarak sınıflandırılır ve **izomerik** bileşikler olarak adlandırılır. Bu iki izomerin farklı kaynama noktaları olması nedeniyle, bu izomerlerden biri olan *dimetil eter* oda sıcaklığında gaz olduğu halde diğer izomer, *etil alkol*, oda sıcaklığında sıvıdır. İki izomerin erime noktaları da farklıdır.



Bu iki bileşiğin molekül formülleri (C_2H_6O) aynı olduğu için, bu formül ikisi arasındaki farkı anlamamızı sağlamaktan uzaktır. Yapı teorisi ise bu eksikliği gidermektedir. Bunu iki bileşik için bize farklı **yapılar** (Şekil 1.1) ve farklı **yapı formülleri** vererek sağlamaktadır.

Bu iki bileşiğin yapı formüllerine bakmak farklılıklarını görmemiz için yeterlidir. İki bileşiğin atomlarının **bağlanma sırası** farklıdır: Etil alkolün atomları dimetil eterin



Bir atomun oluşturacağı bağ sayısını bilmek organik kimya öğrenmenin temel aracını oluşturur.



Organik kimyayı öğrenmeniz açısından en önemli terimler ve kavramlar kalın yeşil karakterlerle yazılmıştır. Onları ilk verildiklerinde öğrenmelisiniz. Bu terimler sözlük kısmında da tanımlanmıştır.

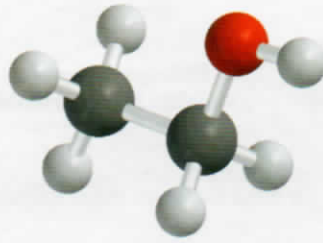
Çizelge 1.1 Etil Alkol ve Dimetil Eterin Özellikleri

| | Etil Alkol C_2H_6O | Dimetil Eter C_2H_6O |
|----------------------|-------------------------|---------------------------|
| Kaynama noktası (°C) | 78,5 | -24,9 |
| Erime noktası (°C) | -117,3 | -138 |



Bu işaret bu kitapta verilen CD ROM'da bulunan moleküler yapıları ya da diğer özellikleri belirtmektedir.

Şekil 1.1 Etil alkol ve dimetil eterin farklı yapılarını gösteren top ve çubuk modelleri.



Etil Alkol



Dimetil Eter



Yapı izomerleri

atomlarından farklı olarak bağlanmıştır. Etil alkolde $C-C-O$ bağlantısı; dimetil eterde ise $C-O-C$ bağlantısı vardır. Etil alkolde oksijene bağlı bir hidrojen bulunurken, dimetil eterin bütün hidrojenleri karbonlara bağlıdır. Etil alkolde oksijene kovalent bağla bağlı olan bu hidrojen atomu etil alkolün oda sıcaklığında sıvı olmasını sağlar. Altbölüm 2.14C'de göreceğimiz gibi, etil alkolün bu hidrojen atomları moleküller arası hidrojen bağları oluşturarak etil alkolün kaynama noktasının dimetil eterden daha yüksek olmasına neden olur.

Etil alkol ve dimetil eter **yapı izomerleri*** denen izomerlere örnektir. *Yapı izomerleri, aynı molekül formülüne sahip ancak atomlarının birbirine bağlanma sıralanmaları değişik olan farklı bileşiklerdir.* Yapı izomerleri genellikle farklı fiziksel özelliklere (örneğin erime noktası, kaynama noktası ve yoğunluk) ve farklı kimyasal özelliklere sahiptir. Ancak, bu farklılıkları her zaman etil alkolle dimetil eter arasındaki kadar büyük olmayabilir.

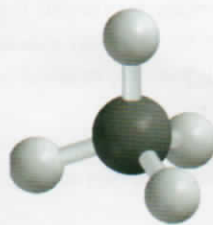
1.3B Metanın Düzgün Dörtüzlü Yapısı

Kekulé, Couper ve Butlerov tarafından öne sürülen yapısal formüller, birbirinden bağımsız olarak çalışan J. H. van't Hoff ve J. A. Le Bel tarafından 1874'te üç boyutlu hale getirilmiştir. Le Bel ve van't Hoff, örneğin metandaki karbon atomunun dört bağının düzgün bir dörtüzlünün köşelerine yönelecek şekilde olacağını ve karbon atomunun merkezde bulunacağını öne sürmüşlerdir (Şekil 1.2). Atomların uzayda nasıl düzenlendiğini bilme gereği, onların birbirlerine bağlanma sıralanması bilgisiyle birlikte organik kimyayı anlayanın temelini oluşturur. Bölüm 4 ve 5'te bu konuda daha fazla bilgi verilecektir.

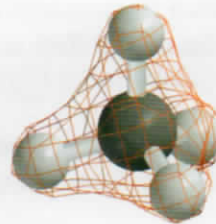


Metan Modelleri

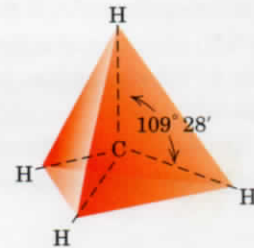
Şekil 1.2 Metanın düzgün dörtüzlü yapısı. Metandaki bağlayıcı elektronlar telden ağıın içindeki boşluğu işgal ederler.



(a)



(b)



(c)

*Yapı izomerlerinin (İng. constitutional isomers) eski adı (İng.) "structural" izomerlerdi. Uluslararası Teorik ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) bu terimin, artık terkedilmiş tipteki izomerlere uygulandığında kullanılmasını önermektedir.

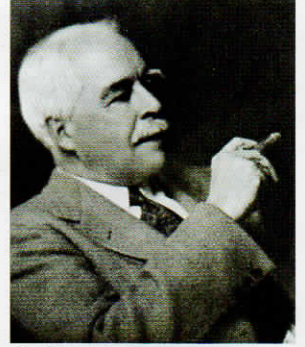
1.4 KİMYASAL BAĞLAR: OKTET KURALI

Kimyasal bağların yapısının ilk açıklanması G. N. Lewis (Kaliforniya Üniversitesi, Berkeley) ve W. Kössel (Münih Üniversitesi) tarafından 1916'da öne sürülmüştür. Kimyasal bağların başlıca iki türde olduğu öngörülmüştür.

1. **İyonik** (ya da elektrovalent) bağ, bir ya da daha fazla elektronun iyonlar oluşturmak için bir atomdan diğerine verilmesiyle oluşur.
2. **Kovalent** bağ, atomların elektronları paylaşmasıyla oluşur.

Bu iki bilim adamının çalışmalarının temel düşüncesi, soygazların elektron dizilimine sahip olmayan atomların buna ulaşmak için tepkime verdikleridir.

Lewis ve Kössel'in ilk önerilerinden çıkan kavramlar ve açıklamalar günümüzde organik kimyayla ilgili çoğu problemin açıklanması için yeterlidir. Bu nedenle biz bu iki tür bağı güncel terimlerle yeniden gözden geçireceğiz.



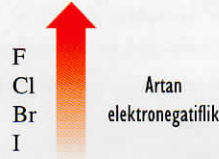
G. N. Lewis

1.4A İyonik Bağlar

Atomlar elektron kazanarak ya da kaybederek *iyon* adı verilen yüklü parçacıkları oluştururlar. Bir iyonik bağ zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim kuvvetidir. Böyle iyonların bir kaynağı, oldukça farklı elektronegatifliklere sahip (Çizelge 1.2) atomlar arasındaki tepkimedir. **Elektronegatiflik**, *bir atomun elektronları çekebilme becerisinin ölçüsüdür*. Dikkat ederseniz, Çizelge 1.2'de periyodik çizelgenin yatay sıralarında soldan sağa doğru gidildikçe elektronegatiflik artmaktadır:



Dikey kolonlarda ise elektronegatiflik yukarı doğru gidildikçe artmaktadır:



Organik moleküllerin özelliklerini ve etkinliğini anlamak amacıyla elektronegatifliği sık sık kullanacağız.

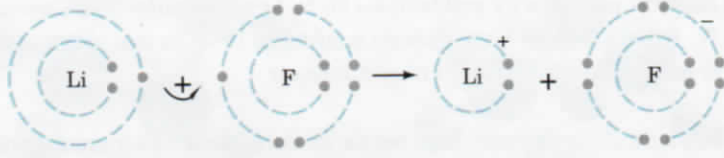
Çizelge 1-2 Bazı Elementlerin Elektronegatiflikleri

| | | | | | | |
|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|
| | | | H 2,1 | | | |
| Li | Be | B | C | N | O | F |
| 1,0 | 1,5 | 2,8 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| 0,9 | 1,2 | 1,5 | 1,8 | 2,1 | 2,5 | 3,0 |
| K | | | | | | Br |
| 0,8 | | | | | | 2,8 |



İyonik ve kovalent bağlanma

İyonik bağın oluşumuna bir örnek, lityum ve flor atomlarının tepkimesidir.



Lityum, elektronegatifliği çok düşük olan tipik bir metaldir; flor ise bütün elementlerden daha fazla elektronegatifliğe sahip bir ametaldir. Lityum atomunun bir elektron (negatif yüklü parçacık) kaybetmesiyle lityum katyonu (Li^+); flor atomunun bir elektron kazanmasıyla florür anyonu (F^-) oluşur. Bu iyonlar niçin oluşur? Lewis-Kössel teorisine göre her iki atom da iyonlara dönüşerek soygaz elektron dizilişine ulaşırlar. İki elektronu olan lityum katyonu bir soygaz olan helyum atomuna benzer. Değerlik kabuğunda sekiz elektron olan flor anyonu da soygaz olan neonla benzerdir. Bu lityum ve flor iyonlarından kristal yapıda lityum florür oluşur. Bu oluşumda negatif yüklü flor iyonları pozitif yüklü lityum iyonları tarafından, pozitif yüklü lityum iyonları da negatif yüklü florür iyonları tarafından çevrelenir. Bu kristal yapı içindeki iyonların enerjileri, bu iyonları oluşturan atomlarınkine kıyasla oldukça düşüktür. Bu nedenle lityum ve flor kristal halinde lityum florür oluşturdıklarında daha “kararlı” hale gelirler.

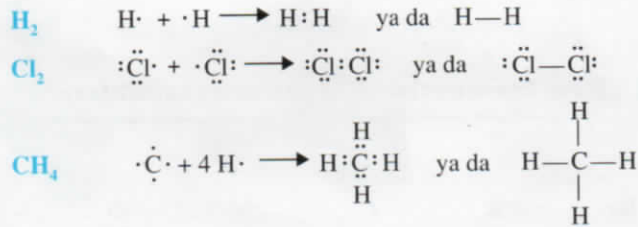
Bu iyonik bileşik için en basit formül olduğundan, lityum florürün formülünü LiF ile gösteririz.

Güçlü iç elektrostatik kuvvetleri nedeniyle, iyonik bileşikler, çoğunun erime noktası 1000°C 'un üzerinde olan, yüksek sıcaklıkta eriyen katılardır. Su gibi polar çözücülerde iyonlar çözünürler (bkz. Altbölüm 2.14E) ve bu çözeltiler genellikle elektriği iletirler.

Elektronegatiflikleri oldukça farklı olan atomlar elektron aktarımı yaptıklarında iyonik bileşikler oluşur.

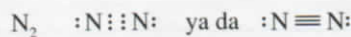
1.4B Kovalent Bağlar

Elektronegatiflikleri aynı ya da yakın olan iki ya da daha fazla atom tepkime verirse tam bir elektron aktarımı olmaz. Bu durumlarda atomlar soygaz yapısına *elektronları paylaşarak* ulaşırlar. Atomlar arasında *kovalent* bağlar oluşur ve oluşan ürünlere *moleküller* denir. Moleküller elektron-nokta formülleriyle ya da daha kolay olarak, her biri atomlar tarafından paylaşılan elektron çiftini belirten çizgili formüllerle gösterilir. Bazı örnekler aşağıda gösterilmiştir.

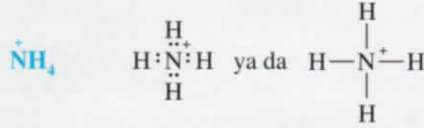


Bu formüllere **Lewis yapıları** denir. Onları yazarken biz sadece değerlik kabuğu elektronlarını göstereceğiz.

Bazı durumlarda çoklu kovalent bağlar da oluşur. Örneğin,



ve iyonların kendileri kovalent bağlar içerebilir.



1.5 LEWIS YAPILARININ YAZILMASI

Lewis yapılarını (elektron-nokta formüllerini) yazarken, molekül ya da iyonu oluşturan atomları sadece değerlik elektronlarını (en dış kabuk elektronlarını) göstererek bir araya getiririz. Elektron paylaşan ya da aktaran her bir atoma, periyodik çizelgede aynı yata sıradaki soygazın elektron dizilişini veririz. Örneğin hidrojen atomuna iki elektron veririz, böylelikle ona helyum yapısını vermiş oluruz. Karbon, azot, oksijen ve flor atomlarına neonun elektron dizilişi nedeniyle sekizer elektron yazarız. **Bir atomun değerlik elektronlarının sayısı atomun periyodik çizelgedeki grup numarasına eşittir.** (Bu kitabın iç kapağında bir periyodik çizelge verilmiştir.) Örneğin karbon 4A grubundadır ve dört değerlik elektronu vardır; 7A grubundaki florun yedi; 1A grubundaki hidrojenin bir değerlik elektronu vardır. **Eğer yapı bir iyonsa elektron katarak ya da çıkararak doğru yükü veririz.**



Doğru Lewis yapılarını yazabilme becerisi organik kimyayı öğrenmek için en önemli araçlardan biridir.

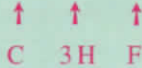
► Örnek Problem

CH_3F için Lewis yapısını yazınız.

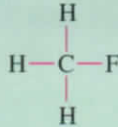
Cevap

1. Bütün atomların değerlik elektron sayılarını buluruz:

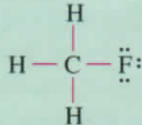
$$4 + 3(1) + 7 = 14$$



2. Birbirine bağlı olan bütün atomlar arasındaki elektron çiftlerini kullanarak bağlar oluştururuz. Bu bağlayıcı çiftleri çizgiler halinde gösteririz. Örneğimizde bunun için dört çift elektron gereklidir (14 değerlik elektronundan 8'i).



3. Sonra, kalan elektron çiftlerini her bir hidrojende 2 elektron (bir düet) ve diğer her bir atomda 8 elektron (bir oktet) olacak şekilde dağıtırız. Örneğimizde, geri kalan 6 değerlik elektronunu bağlayıcı olmayan üç çift halinde flor atomuna veririz.



► Örnek Problem

Klorat iyonu (ClO_3^-) için Lewis yapısını yazınız. (Uyarı: Klor atomu üç oksijen atomuna da bağlıdır).

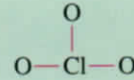
Cevap

1. Bütün atomların toplam değerlik elektronu sayısını, iyonun bir negatif yük verecek fazladan elektronu ekleyerek buluruz:

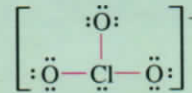
$$7 + 3(6) + 1 = 26$$



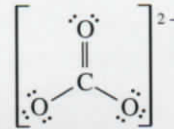
2. Klor atomuyla üç oksijen atomu arasında bağ oluşturmak için üç çift elektron kullanırız:



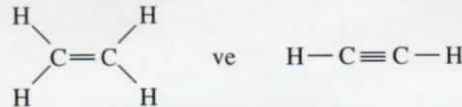
3. Sonra kalan 20 elektronu her bir atoma bir oktet sağlayacak şekilde çiftler halinde dağıtırız.



Gerekli olduğu durumlarda soygaz atomlarının elektron dizilişini sağlamak için çoklu bağları kullanırız. Karbonat iyonu (CO_3^{2-}) buna örnektir.

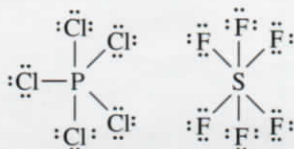


Organik moleküller olan eten (C_2H_4) ve etin (C_2H_2) sırasıyla ikili ve üçlü bağlara sahiptirler.

**1.6 OKTET KURALININ İSTİSNALARI**

Atomlar elektronları, sadece soygaz elektron dizilişine ulaşmak için değil, paylaşılan elektronlar pozitif yüklü çekirdekler arasında artan elektron yoğunluğu sağladığı için de paylaşırlar. Bunun sonucunda oluşan elektronların çekirdekler tarafından çekilme kuvvetleri, atomları bir arada tutan "yapıştırıcı"dır (Alt bölüm 1.10). Periyodik çizelgenin ikinci periyodundaki elementlerin en fazla dört bağı (etrafılarında sekiz elektronları) olabilir. Çünkü bu elementlerin bağ yapabilecek sadece bir 2s ve üç 2p orbitalleri vardır. Her bir orbital iki elektron içerebildiğinden bu orbitalleri toplam sekiz elektron doldurur (Alt bölüm 1.10). Bu nedenle oktet kuralı sadece bu elementlere uygulanabilir. Bununla birlikte, berilyum ve bor bileşiklerinde göreceğimiz gibi, sekiz elektrondan daha

azı da olasıdır. Üçüncü periyot ve sonraki elementlerinin bağ oluşturacak d orbitalleri vardır. Bu elementler değerlik kabuklarında sekizden fazla elektron bulundurabilirler ve bu nedenle de dörtten fazla bağ oluşabilir. Böyle bileşiklere örnek olarak PCl_5 ve SF_6 'yı verebiliriz.



► Örnek Problem

Sülfat iyonu (SO_4^{2-}) için Lewis yapısını yazınız. (Uyarı: Kükürt atomu dört oksijen atomuna bağlıdır.)

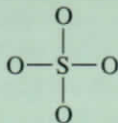
Cevap

1. İyona iki negatif yük verecek şekilde fazladan iki elektron ekleyerek toplam değerlik elektronu sayısını buluruz:

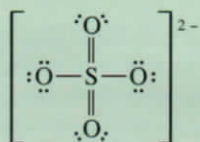
$$6 + 4(6) + 2 = 32$$



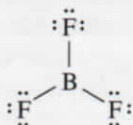
2. Kükürt atomu ve dört oksijen atomu arasında bağ oluşturmak için elektron çiftlerini kullanırız:



3. Kalan 24 elektronu, oksijen atomları üzerinde ortaklaşlmamış çiftler ve kükürt atomuyla oksijen atomları arasında ikili bağlar olarak ekleriz. Bu durumda her oksijenin 8 ve kükürt atomunun 12 elektronu olur.

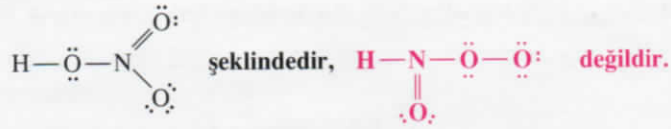


Etkinliği oldukça yüksek bazı moleküller ya da iyonlar, dış kabuklarında sekizden az elektronu olan atomlar bulundurabilir. Bor triflorür (BF_3) buna bir örnektir. BF_3 molekülünde merkezdeki bor atomunun etrafında sadece altı elektron vardır.



Sonuç olarak, bir noktaya dikkat edilmelidir: **Lewis yapılarını yazabilmemiz için atomların birbirleriyle nasıl bağlandıklarını bilmemiz gerekir.** Örneğin, nitrik asiti gözönüne alalım. Nitrik asitin formülü genellikle HNO_3 olarak yazıldığı halde, hidrojen

azota değil, oksijene bağlanmıştır. Gerçek yapı HNO_3 değil HONO_2 'dir. Bu nedenle doğru Lewis yapısı,



Bu bilgi deneyler sonucunda elde edilen bilgidir. Eğer çok karşılaşılan bazı inorganik molekül ve iyonların (Problem 1.1'de sıralananlar gibi) yapılarını unuttuysanız, genel kimya ders kitabınızın bunlarla ilgili kısımlarını gözden geçirmenizde yarar vardır.

Problem 1.1

➤ Aşağıdaki her bir bileşiğin Lewis yapısını yazınız:

- (a) HF (c) CH_3F (e) H_2SO_3 (g) H_3PO_4 (i) HCN
(b) F_2 (d) HNO_2 (f) BH_4^- (h) H_2CO_3

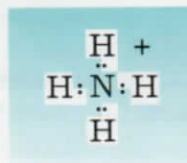
1.7 FORMAL YÜK

Lewis yapılarını yazarken, molekül ya da iyonun bazı atomlara **formal yükler** denen birim pozitif ya da negatif yükler verilmesi sık karşılaşılan bir durumdur. **Formal yüklerin toplamı molekül ya da iyonun toplam yüküne eşit olduğu için** bu işlem elektrik yüklerinin muhasebesinden farklı bir şey değildir.

Nötr serbest bir atomun değerlik elektronları sayısından o atomun bağlı haldeki değerlik elektronları sayısını çıkararak her bir atomun üzerindeki formal yükü hesaplarız. (Nötr serbest bir atomun değerlik elektronları sayısının o atomun periyodik çizelgedeki **grup numarasına** eşit olduğunu hatırlayınız.)

Bağlı haldeki atomların değerlik elektronlarını paylaşma yoluyla belirleriz. **Kovalent bağlardaki elektronları bunları paylaşan atomlara böleriz ve ortaklaşmamış çiftleri onları taşıyan atomlara veririz.**

İlk olarak, ortaklaşmamış çiftleri bulunmayan bir iyon olan amonyum iyonuna bakalım. Atomlar arasındaki bağlardaki elektronların hepsini bunları paylaşan atomlara böleriz. Her hidrojene *bir elektron* (e^-) düşer ve bunu *birden* (nötr hidrojen atomunun değerlik elektronları sayısından) çıkarırsak her hidrojen atomuna formal yük olarak 0 vermiş oluruz. Azot atomuna *dört elektron* düşer (her bağdan bir tane). Bunu *beşten* (nötr azot atomunun değerlik elektronları sayısından) çıkarırsak azota +1 formal yükünü vermiş oluruz. Amonyum iyonundaki azot atomunun nötr azot atomuna (proton ve elektron sayıları eşit olan) kıyasla bir elektronu eksik olduğundan, biz gerçekten formal yükün +1* olduğunu söyleyebiliriz.



Hidrojen için: serbest atomun değerlik elektronları = 1
payına düşen elektronun çıkarılması $\frac{-1}{0}$
Formal yük

Azot için: serbest atomun değerlik elektronları = 5
payına düşen elektronun çıkarılması $\frac{-4}{+1}$
Formal yük

$$\text{Iyonun yükü} = 4(0) + 1 = +1$$

* Formal yükün hesabı için başka bir yöntem olarak aşağıdaki eşitliği kullanabiliriz:

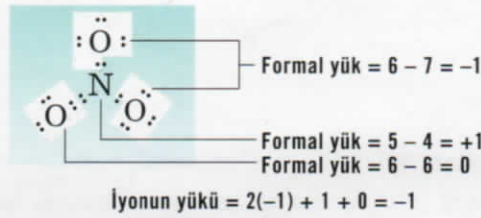
$$F = Z - S/2 - U$$

Bu eşitlikte F formal yük, Z grup numarası, S paylaşılan elektronların sayısı, U ise ortaklaşmamış elektronların sayısıdır.



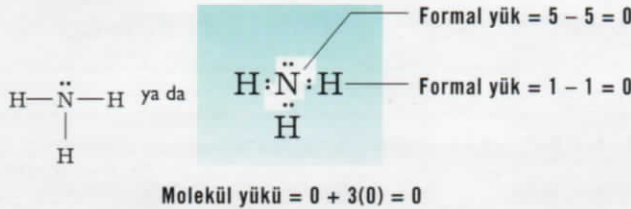
Formal yüklerin doğru belirlenmesi organik kimya öğrenmek için bir diğer temel araçtır.

Şimdi de, nitrat (NO_3^-) iyonunu göz önüne alalım; bu, ortaklaşmamış elektron çiftleriyle oksijen atomları barındıran bir iyondur. Burada azot atomunun formal yükünün +1 olduğunu, iki oksijen atomunun formal yüklerinin -1 ve bir oksijenin formal yükünün 0 olduğunu buluruz.

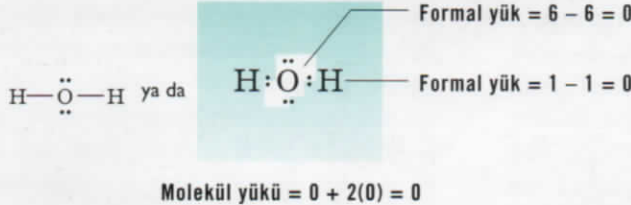


Moleküllerin, şüphesiz, net elektrik yükleri yoktur. Moleküller nötr olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle, bir molekülü oluşturan atomların her birinin formal yüklerinin toplamı sıfır olmalıdır. Aşağıdaki örneğe bakalım:

Amonyak



Su



Aşağıdaki negatif iyonların her biri için bir Lewis yapısı yazınız ve formal negatif yükün hangi atomda olduğunu belirtiniz. **Problem 1.2**

- (a) NO_2^- (c) CN^- (e) HCO_3^-
 (b) NH_2^- (d) HSO_4^- (f) HC_2^-

1.7A Formal Yüklerin Özeti

Buraya kadar öğrendiğimiz bilgilerden, bir molekül ya da iyonunda $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}$ tipinde oksijen atomu görülüyorsa onun formal yükünün -1 olduğunu kolaylıkla söyleyebiliriz. Oksijen atomunun $\text{=}\ddot{\text{O}}\text{—}$ ya da $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}$ tipinde olduğu durumlarda ise formal yükü 0'dır.

Benzer biçimde, $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{—}$ için formal yük +1, $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{—}$ için sıfırdır. Bu çok karşılaşılan

yapılar Çizelge 1.3'te özetlenmiştir.

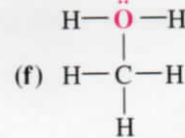
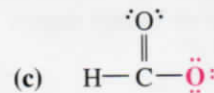
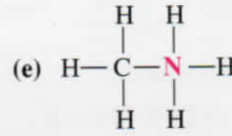
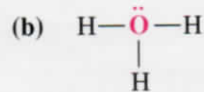
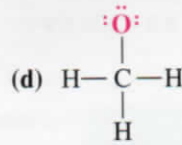
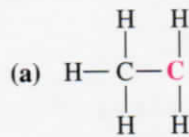


İlerideki bölümlerde tepkimelerin nasıl ilerlediğini ve hangi bileşiklerin oluştuğunu belirlerken formal yükleri doğru bilmeniz gerektiğini göreceksiniz.

Çizelge 1.3 Formal Yüklerin Bir Özeti

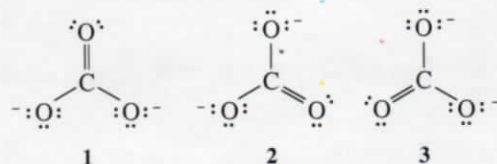
| Grup | Formal Yükü +1 Olanlar | Formal Yükü 0 Olanlar | Formal Yükü -1 Olanlar |
|------|---|--|---|
| 3A | | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \end{array}$ | $\begin{array}{c} \\ \text{B}^- \\ \end{array}$ |
| 4A | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \end{array} = \text{C}^+ \equiv \text{C}^+$ | $\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \equiv \text{C} -$ | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{C}^- \\ \end{array} = \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{C}^- \\ \end{array} \equiv \text{C}^-$ |
| 5A | $\begin{array}{c} \\ \text{N}^+ \\ \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \end{array} \equiv \text{N}^+$ | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{N} \\ \end{array} = \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{N} \\ \end{array} \equiv \text{N}:$ | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{N}^- \\ \end{array} = \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{N}^- \\ \end{array}$ |
| 6A | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O}^+ \\ \end{array} \equiv \text{O}^+$ | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \end{array} = \text{O}:$ | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O}^- \\ \end{array}$ |
| 7A | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{X}^+ \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{X} \\ \end{array} (X = \text{F, Cl, Br, ya da I})$ | $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{X}^- \\ \end{array}$ |

Problem 1.3 ➤ Aşağıdaki her bir yapının renkli gösterilen atomunun formal yükünü belirleyiniz:

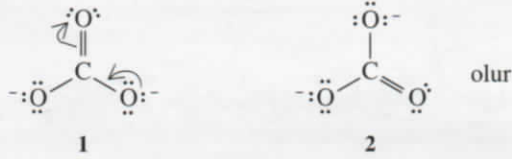


1.8 REZONANS

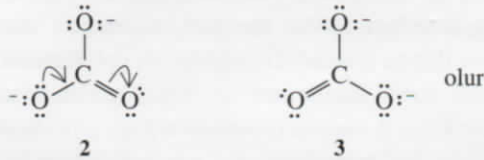
Lewis yapılarının bir sorunu elektronları *yapay* olarak **bir yerde** bulunmaya zorlamasıdır. Bunun sonucunda çoğu molekül ve iyon için birden fazla *eşdeğer* Lewis yapısı yazılabilir. Örneğin karbonat (CO_3^{2-}) iyonunu gözönüne alalım. **1–3** gibi üç farklı fakat *eşdeğer* yapı yazabiliriz.



Bu yapıların iki önemli özelliğine dikkat ediniz. Bunlardan birincisi, her atomun soygaz elektron dizilişinde olduğudur. İkincisi *özellikle çok önemlidir*. Bir yapıyı diğerine sadece *elektronların yerini değiştirerek* dönüştürebiliriz. Atom çekirdeklerinin birbirlerine göre yerlerini değiştirmemize gerek yoktur. Örneğin, yapı 1'deki elektron çiftlerini eğri oklar yönünde hareket ettirirsek yapı 1'i yapı 2'ye dönüştürmüş oluruz:



Benzer biçimde yapı 2'yi yapı 3'e dönüştürebiliriz:



1–3 yapıları aynı olmamakla birlikte *eşdeğer* yapılardır. Buna karşılık, karbonat iyonu ile ilgili önemli veriler bu yapıların hiçbirine uymamaktadır.

X-ışını ile incelemeler sonucunda karbon–oksijen ikili bağlarının birli bağlardan daha kısa olduğu anlaşılmıştır. Karbonat iyonu ile yapılan benzer incelemeler sonucunda ise bütün karbon–oksijen bağlarının *eşit uzunlukta* olduğu görülmüştür. Bağlardan biri 1, 2 ve 3 no'lu gösterimlerden beklendiği gibi diğer bağlardan kısa değildir. Açık ki bu üç yapının hiçbirisi x-ışını verileriyle uyuşmamaktadır. Her bir yapıda (1–3) karbon–oksijen bağlarından biri ikili bağ diğerleri ise birli bağdır. Dolayısıyla bu yapılardan hiçbirisi doğru değildir. Bu durumda karbonat iyonunu nasıl gösterebiliriz?

Bunun bir yolu **rezonans teorisidir**. Bu teoriye göre, bir molekül ya da iyon *sadece elektronlarının yerlerinin farklı olduğu* iki ya da daha fazla Lewis yapısıyla gösterilebildiğinde iki şey doğru olacaktır:

1. **Rezonans yapıları** ya da **rezonansa katkıda bulunanlar** dediğimiz bu yapılardan hiçbirisi molekül ya da iyonun doğru gösterimi değildir. Hiçbiri, bileşiğin fiziksel ya da kimyasal özellikleriyle tam uyumlu değildir.
2. Gerçek molekül ya da iyon, *bu yapıların bir melezi* olarak gösterilebilir.

Bu yüzden, rezonans yapıları gerçek molekül ya da iyonun yapıları değildir; bunlar sadece teoride var olan sanal yapılardır. Bu nedenle hiçbir zaman böyle bir bileşik elde edilemez. Yapılardan hiçbirisi tek başına molekül ya da iyonu tam olarak göstermez. Gerçekten var olan karbonat iyonunu, rezonans teorisinde bu üç **sanal** rezonans yapısının bir **melezi** olarak görürüz.

Bu 1–3 yapılarının melezi neye benzeyebilir? Bu yapılarda karbon–oksijen bağlarından birine, örneğin tepedekine bakınız. Bu karbon–oksijen bağı bir yapıda (1) ikili bağ, diğer iki yapıda (2 ve 3) ise birli bağdır. Gerçek karbon–oksijen bağı bunların bir melezi olduğundan ikili bağla birli bağ arasında bir bağ olmalıdır. Karbon–oksijen bağı iki yapıda birli bağ ve sadece bir yapıda ikili bağ olduğundan ikili bağdan daha fazla birli bağa benzemelidir. Birli bağdan üçte bir fazla bir bağ olmalıdır. Buna kısmî ikili bağ diyebiliriz. Bir karbon–oksijen bağı için bu söylediklerimiz diğer iki bağ için de doğrudur. Böylelikle, karbonat iyonunun bütün karbon–oksijen bağlarının kısmî ikili bağlardan oluştuğunu ve *hepsinin eşdeğer* olduğunu söyleyebiliriz. Bu bağların hepsi aynı uzunlukta *olmalıdır* ve bu da deneylerle tam olarak belirlenmiştir. Bu bağların hepsi



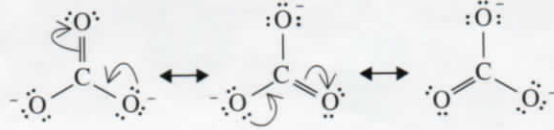
Eğri oklar (Altbölüm 3.4) atomların değil elektron çiftlerinin hareketini gösterir. Okun kuyruğu elektron çiftinin bulunduğu yerden başlar. Okun ucu elektron çiftinin bir sonraki yapıda bulunacağı yeri gösterir. Eğik ok gösterimi organik tepkimeleri anlamada kullanacağınız önemli araçlardan biridir.



Rezonans yapıları, yapı ve etkinliğin anlaşılmasında kullanacağımız bir araçtır.

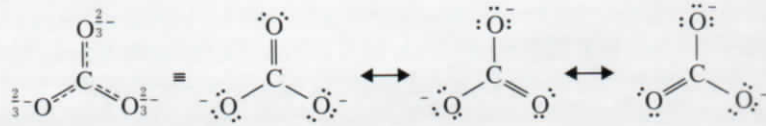
1,28 Å uzunluğundadır. Bu uzunluk karbon–oksijen birli bağı (1,43 Å) ile karbon–oksijen ikili bağı (1,20 Å) arasındadır. Bir Å (angström) 1×10^{-10} metreye eşittir.

Bir diğer önemli nokta şudur: Rezonans yapılarını yazarken, bunların sanal olduklarını, gerçek olmadıklarını açıkça belirtmek için aralarına iki uçlu oklar yerleştiririz. Karbonat iyonu için bunu şöyle yazarız:



Bu oklar ya da "rezonans" sözcüğü bizi, karbonat iyonunun bir yapıdan diğerine dönüştüğü gibi yanlış bir düşünceye yöneltmemeli. Bu yapılar sadece kâğıt üzerinde vardır. Bu nedenle karbonat iyonu bunların arasındaki dönüşüm değil, bunların meleziidir. Rezonansla **denge** arasındaki farklılık da çok önemlidir. İki ya da fazla yapı arasındaki bir dengede farklı yapıları ve yer değiştiren atomları düşünmek çok doğru olmakla birlikte, *rezonans*ta (karbonat iyonunda olduğu gibi) *böyle bir durum söz konusu değildir*. Burada atomlar yer değiştirmez ve "yapılar" sadece kâğıt üzerinde vardır. **Bir denge** \rightleftharpoons ile, **rezonans** ise \longleftrightarrow ile gösterilir.

Karbonat iyonunun gerçek yapısını nasıl yazabiliriz? Bunu iki şekilde yapabiliriz: Bütün rezonans yapılarını yazarak okuyucunun zihninde melezi yapısını canlandırabiliriz, ya da melezi belirten ve Lewis yapısı olmayan bir yapı yazabiliriz. Karbonat iyonu için bunu şöyle yapabiliriz:



Soldaki yapıda bağlar, çizgiler ve kesikli çizgiler halinde gösterilmiştir. Bu, bağların birli bağı ikili bağı arasında bir durumda olduğunu göstermektedir. Kural olarak, bağları belirtmek için bütün yapılarda nerede bir bağı varsa bir çizgi, birden fazla ancak tam olmayan bağı varsa kesikli çizgi kullanırız. Her bir oksijenin yanına tam bir negatif yükten az yük olduğunu belirtmek için bir δ^- (kısmî eksi olarak okunur) yerleştiririz. (Bu durumda her bir oksijen atomunda tam negatif yükün üçte ikisi vardır.)

Karbonat anyonundaki her bir oksijenin yük yoğunluğunun eşit olduğunu teorik hesaplamalar göstermektedir. Şekil 1.3, böyle hesaplama sonucunda bulunan, karbonat iyonundaki elektron yoğunluğunun **elektrostatik potansiyel haritasını** göstermektedir. Bir elektrostatik potansiyel haritasında diğerlerine göre daha fazla negatif yüklü bölgeler kırmızıya, daha fazla pozitif yüklü bölgeler (daha az negatif yüklü bölgeler) maviye



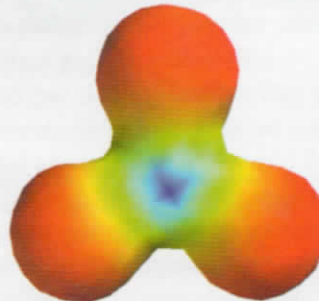
Organik kimyada her okun (örneğin \curvearrowright , \rightleftharpoons ve \longleftrightarrow) kendine özgü anlamı vardır. Her bir tür oku sadece tanımlanan amaç için kullanmanız önemlidir.



Elektrostatik potansiyel haritaları moleküler yük dağılımını görüntülemek için yararlı modellerdir.



Şekil 1.3 Karbonat dianyonu için hesaplanmış ve üç oksijen atomunda eşit yük dağılımını gösteren bir elektrostatik potansiyel haritası. Bunun gibi elektrostatik potansiyel haritalarında kırmızıya doğru giden renkler artan negatif yükü belirtirken, maviye doğru giden renkler azalan negatif (ya da artan pozitif) yükü belirtir.

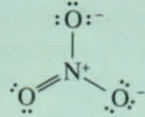


doğru kayan renklerle gösterilir. Karbonat anyonunda bağ uzunluklarının eşit olduğu (yukarıdaki rezonans melezinde gösterilen kısmî ikili bağlar) bu modelde de görülmektedir.

Elektrostatik potansiyel haritalarını ve değişik yönlerden teorik olarak hesaplanmış diğer yapı türlerini, moleküler özellikleri ve etkinliği açıklamak için kullanacağız. Hesaplanmış yapılarla ilgili daha fazla açıklama Altbölüm 1.12'de verilecektir.

► Örnek Problem

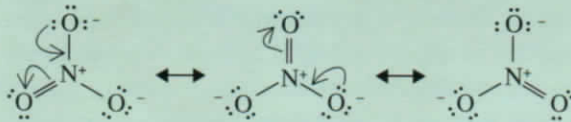
Nitrat iyonunun yapısını yazmanın bir yolu aşağıda verilmiştir:



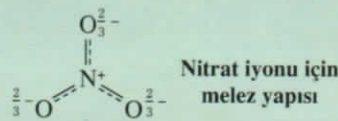
Buna karşılık, fiziksel incelemeler sonucunda her üç azot-oksijen bağının eşdeğer olduğu ve azot-oksijen birli bağı ile azot-oksijen ikili bağı arasında bir bağ olarak eşit uzunlukta oldukları anlaşılmıştır. Bunu rezonans teorisiyle açıklayınız.

Cevap

Elektron çiftlerini aşağıdaki gibi hareket ettirerek, nitrat iyonu için üç farklı fakat eşdeğer yapı yazabileceğimizi görürüz:



Sadece elektronların yerlerinin farklı olması nedeniyle bu yapılar *rezonans yapıları* ya da *rezonans katkılarıdır*. Nitrat iyonunu bunlardan hiçbirini tek başına tam olarak gösteremez. Gerçek molekül en doğru şekilde *bu üç yapının bir melezi* olarak gösterilebilir. Bu melezi, bütün bağların eşdeğer olduğunu ve bağların karakterlerinin birli bağlardan fazla, ikili bağlardan az olduğunu belirtecek şekilde aşağıdaki gibi yazabiliriz. Her oksijen atomunun eşit kısmî negatif yük taşıdığını da belirtiriz. Bu yük dağılımı deneysel olarak bulduğumuzla aynıdır.



(a) Format iyonu HCO_2^- için iki rezonans yapısı yazınız. (Uyarı: Hidrojen ve oksijen atomları karbona bağlıdır.) (b) Format iyonunun karbon-oksijen bağ uzunlukları için bu yapılardan elde edeceğiniz verileri ve (c) oksijen atomları üzerindeki yükleri açıklayınız.

◀ Problem 1.4

1.9 KUANTUM MEKANİĞİ

1926 yılında birbirinden bağımsız ve eşzamanlı olarak Erwin Schrödinger, Werner Heisenberg ve Paul Dirac tarafından atomik ve moleküler yapıyla ilgili yeni bir kuram öne sürülmüştür. Schrödinger'in **dalga mekaniği** ve Heisenberg'in **kuantum mekaniği** adını verdiği bu kuram, moleküllerde bağlanmayı modern anlamda anlamamızın temelini oluşturmuştur.

Schrödinger tarafından öne sürülen kuantum mekaniği eşitliği, kimyacıların çoğu tarafından kullanılan biçimdir. Schrödinger'in yayınında elektronların hareketi elektronların dalga özelliğini hesaba katacak şekilde tanımlanmıştır.* Schrödinger bir proton ve bir elektrondan oluşan sistemin –hidrojen atomu– toplam enerjisi için matematiksel bağıntıyı **dalga eşitliği** denen bir diğer bağıntıya dönüştürecek bir yol geliştirmiştir. Bu eşitlik daha sonra **dalga fonksiyonları** denen bir dizi çözümü verecek şekilde çözülmüştür.

Dalga fonksiyonları genellikle Yunan harfi psi (ψ) ile gösterilir ve her bir dalga fonksiyonu (ψ fonksiyonu) elektron için farklı bir hale karşılık gelir. Her bir halin, o halin dalga fonksiyonundan hesaplanabilen belirgin bir enerjisi vardır.

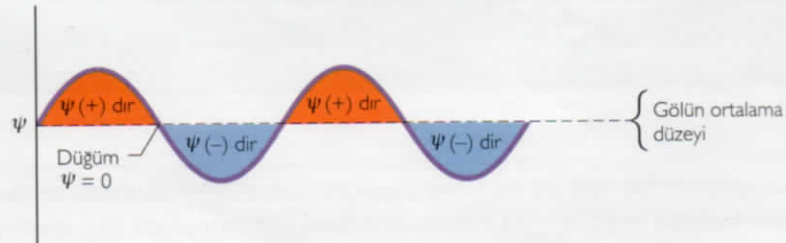
Her bir hal bir ya da iki elektron barındırabilecek bir düzeydir. *Hidrojen atomu için olan dalga eşitliği çözümleri (uygun yaklaşımlarla) daha yüksek elementlerin elektronları için düzeylerin belirlenmesinde de kullanılabilir.*

Bir dalga eşitliği iki önemli özelliğin hesaplanması için basit bir araçtır: (a) elektronun ait olduğu haldeki enerjisi ve (b) düzeyin belirli yerlerinde bir elektronun bulunabilmesinin bağıl olasılığı (Alt bölüm 1.10). Çekirdeğe göre uzayda belirli bir nokta için hesaplanan dalga eşitliği değeri, bir pozitif sayı ya da negatif sayı (ya da sıfır) olabilir. Bu işaretlere bazen **faz işaretleri** de denir. Bunlar dalgaları tanımlayan bütün eşitlikler için tipik işaretlerdir. Burada, dalgaların matematiksel bağıntılarına girmeyeceğiz, ancak bu faz işaretlerinin ne anlama geldiğini basit bir benzeştirmeye açıklayacağız.

Bir gölde hareket eden bir dalga düşünelim. Dalga ilerledikçe gölün ortalama düzeyine göre yüksek ya da aşağı yerlerde bulunan dalga tepeleri ve olukları oluşur (Şekil 1.4). Şimdi, bu dalga için bir eşitlik yazarsak dalga fonksiyonları ψ , dalganın gölün ortalama düzeyine göre yüksek yerlerde bulunduğu durumlarda (örneğin tepelerde) artı (+) işaretini, ortalama düzeyin altındaki yerlerde (örneğin oluklarda) ise eksi (–) işaretini alır. ψ bağıl büyüklüğü (genlik denir) gölün ortalama düzeyine göre dalganın yükselme ya da düşme aralığının büyüklüğüyle ilgilidir. Dalganın gölün ortalama düzeyiyle aynı olduğu yerlerde dalga fonksiyonu sıfır olur. Böyle bir yere **düğüm** denir.

Dalgaların bir diğer belirgin özelliği birbirlerini kuvvetlendirmeleri ya da birbirleriyle girişim yapmalarıdır. Bir gölde hareket ederken birbirlerine yaklaşan iki dalga düşünün. Eğer dalgalardan birinin tepesiyle diğerrinin tepesi karşılaşırsa, *aynı fazdaki dalgalar birbirleriyle karşılaşmış olur*, dalgalar birbirini **kuvvetlendirir**, birbirlerine katılırlar ve

Şekil 1.4 Bir gölde hareket eden bir dalganın göldeki bir kesitten görüntüsü. Bu dalga için dalga fonksiyonu ψ , tepelerde artı (+) ve oluklarda eksi (–)'dir. Gölün ortalama düzeyinde sıfırdır ve bu yerlere düğüm denir.



* Elektronun tanecikli özelliklerinin yanında dalga özelliklerinin de olduğu fikri 1923 yılında Louis de Broglie tarafından öne sürülmüştür.

sonuçta oluşan dalga her bir dalgadan daha büyüktür. Öte yandan, eğer bir tepe bir olukla karşılaşır farklı işaretli dalgalar karşılaşmış olur. Dalgalar birbirleriyle **girişim** yapar, birbirlerini azaltırlar ve sonuçta oluşan dalga her bir dalgadan küçük olur. (Eğer zıt işaretli tam karşıt iki dalga karşılaşır iki dalga birbirini yok eder.)

Bir atomda ya da moleküldeki elektronun hareketlerini tanımlayan dalga fonksiyonları gölde hareket eden dalgaları tanımlayan eşitliklerden farklıdır. Elektronla ilgilendiğimizde bu kadar ileri benzeştirmeler yapmamaya dikkat etmeliyiz. Elektron dalga fonksiyonları su dalgalarına sadece, *birbirlerini güçlendiren ya da girişim yapan* faz işaretleri ve düğüm noktaları yönünden benzerlik gösterirler.

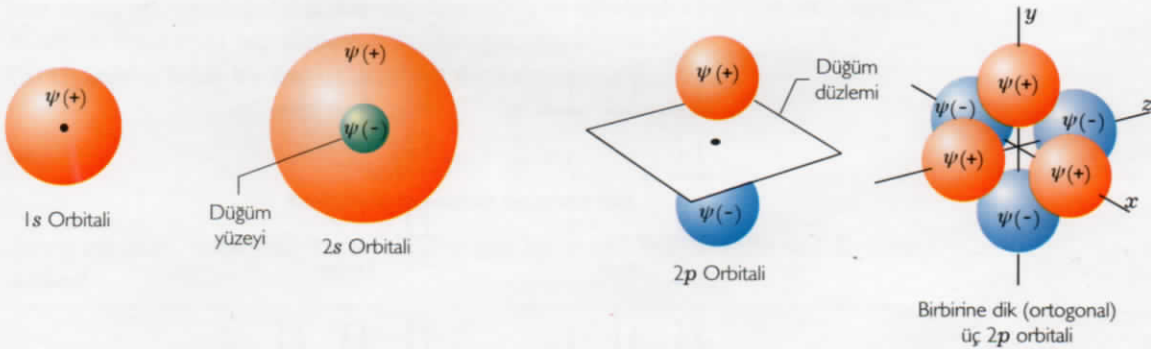
1.10 ATOMİK ORBİTALLER

Schrödinger'in 1926'daki önerisinden kısa bir süre sonra, elektron dalga fonksiyonu için tam bir fiziksel açıklama, kuantum mekaniğinin ilk uygulayıcıları tarafından gerçekleştirildi. Birkaç ay sonra Max Born ψ 'nin karesine tam bir fiziksel anlam verilebileceğini belirtti. Born'a göre belirli bir yer (x, y, z) için ψ^2 , elektronun uzayda o yerde bulunma **olasılığını** belirtir. Eğer ψ^2 uzayın bir birim hacminde büyükse, elektronun o hacimde bulunma olasılığı yüksektir. Biz buna **elektron olasılık yoğunluğu** büyük diyebiliriz. Eğer uzayın başka bir birim hacmi için ψ^2 küçükse, elektronun orada bulunma olasılığı düşüktür. * Üç boyutta ψ^2 'nin çizimleri, atomik yapı modelleri olarak kullandığımız s, p ve d atomik orbitallerinin bildiğimiz şekillerini oluşturur.

Organik kimyada pratik olarak f orbitalleri hiçbir zaman kullanılmaz ve bu kitapta onlarla ilgilenmeyeceğiz. İleride d orbital etkileşimlerinin önemli olduğu bileşikler incelerken d orbitallerinden kısaca söz edeceğiz. Burada organik moleküllerin oluşumunda en önemli oldukları için sadece s ve p orbitallerine değineceğiz.

Bir orbital uzayın bir bölgesinde bir elektronun bulunma olasılığının fazla olduğu yerdir. Şekil 1.5'te s ve p orbitallerinin şekilleri gösterilmiştir. Çekirdekten çok fazla uzaklıklarda bir elektronun bulunma olasılığı çok az da olsa vardır. Bir orbitali göstermek için kullandığımız tipik hacimler, elektronun bulunma olasılığının %90–95'ini içeren hacimlerdir.

$1s, 2s$ orbitalleri ve bütün daha yüksek s orbitalleri küreseldir (Şekil 1.5). $2s$ orbitalleri $\psi = 0$ olan bir düğüm yüzeyi içerirler. $2s$ orbitalinin en iç kısmında ψ_{2s} negatiftir.



Şekil 1.5 Bazı s ve p orbitallerinin şekilleri. Melezleşmemiş p orbitalleri birbirine değecek gibi olan kürelerdir. Melezleşmiş atomların p orbitalleri lop şeklindedir (Altbölüm 1.14).

* Bütün uzayda ψ^2 'nin integrali 1'e eşit olmalıdır. Bu, bütün uzayda bir elektronun bulunma olasılığının %100 olduğu anlamına gelir.

$2p$ orbitalleri birbirlerine neredeyse değecek küreler şeklindedir. $2p$ dalga fonksiyonunun ψ $2p$ faz işareti bir lopta (ya da kürede) pozitif, diğerinde negatiftir. $1p$ orbitalinin iki lobunu bir düğüm düzlemi ayırır ve $3p$ orbitali, eksenleri birbirine dik olacak şekilde uzayda yerleşmiştir.

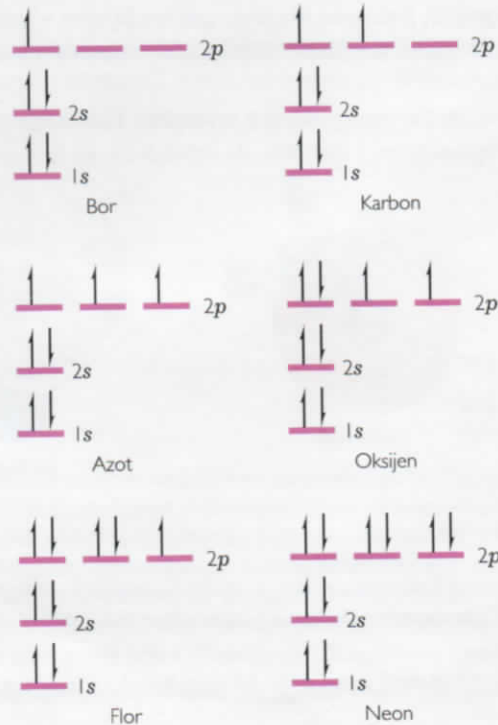
Dalga fonksiyonunun işaretinin elektrik yüküyle herhangi bir biçimde ilişkisi yoktur. Daha önce de söylediğimiz gibi, ψ ile ilgili (+) ve (-) işaretleri dalga fonksiyonunun uzayın o bölgesindeki aritmetik işaretleridir. Bu (+) ve (-) işaretleri elektronun bulunma olasılığının çok ya da az olduğunu **göstermez**. Bir elektronun bulunma olasılığı ψ^2 'dir ve ψ^2 her zaman pozitifdir. (Negatif bir sayının karesi her zaman pozitifdir.) Bu nedenle elektronun $1p$ orbitalinin (-) lobunda bulunma olasılığı (+) lobundakiyle aynıdır. İleride, atomik orbitallerin moleküler orbitalleri oluşturmak için nasıl bir araya geldiklerini ve kovalent bağların nasıl oluştuğunu gördüğümüzde (+) ve (-) işaretlerinin önemi açıkça ortaya çıkacaktır.

Bir orbitalin düğüm sayısı enerjisi arasında bir ilişki vardır. **Düğüm sayısı arttıkça enerji artar**. Burada bir örnek verebiliriz; $2s$ ve $2p$ orbitallerinin her birinin bir düğümü vardır ve enerjileri düğümü olmayan $1s$ orbitalinden yüksektir.

Düşük enerjili orbitallerin bağıl enerjileri şu sırayı izler: Pozitif yüklü çekirdeğe en yakın oldukları için $1s$ orbitallerinin elektronlarının enerjileri en düşüktür. Bunu izleyen en düşük enerjili elektronlar $2s$ orbitallerindedir. $2p$ orbitallerinin elektronları, birbirleriyle eşit ancak $1s$ ve $2s$ 'den yüksek enerjiye sahiptir. (Eşit enerjili orbitallere **dejenere orbitaller** denir.)

Biz bu bağıl enerjileri periyodik çizelgenin ilk iki sırasındaki herhangi bir atomun elektron dizilimini belirlemede kullanacağız. Bu amaç için sadece birkaç basit kurala gereksinimimiz vardır.

Şekil 1.6 Bazı ikinci sıra elementlerinin elektron dizilişleri.



1. **Aufbau kuralı:** Orbitaler en düşük enerjiden başlayarak doldurulur. (Aufbau "yapılanma" anlamına gelen Almanca bir sözcüktür.)
2. **Pauli dışlama kuralı:** Her bir orbitale elektron spinleri eşleşmiş en fazla iki elektron yerleşebilir. Elektron kendi eksenini etrafında döner. Burada açıklayamaya-
cağımız nedenlerden dolayı, bir elektron iki dönme yönünden sadece birini seçmek zorundadır. Bu yönleri genellikle \uparrow ya da \downarrow şeklindeki oklarla gösteririz. Bu nedenle spinleri eşleşmiş iki elektron $\uparrow\downarrow$ ile gösterilir. Eşleşmemiş elektronlar aynı orbitalde bulunamazlar ve bunlar $\uparrow \uparrow$ (ya da $\downarrow \downarrow$) şeklinde gösterilirler.
3. **Hund kuralı:** Üç p orbitali gibi eşit enerjili orbitalerin (dejenere orbitaler) her birine, *spini eşleşmemiş* bir elektronu, her bir dejenere orbitalde bir elektron olacak şekilde yerleştiririz. (Bu, elektronların birbirini iterek birbirlerinden uzaklaşmalarına neden olur.) Sonra, her bir dejenere orbitale spinleri eşleşecek şekilde ikinci birer elektron yerleştirmeye başlarız.

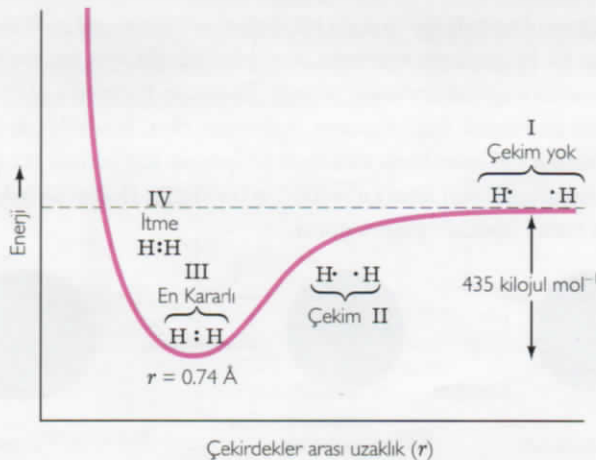
Eğer bu kuralları periyodik çizelgenin ikinci sıra elementlerinden bazılarına uygularsak Şekil 1.6'da gösterilen sonuçları elde ederiz.

1.11 MOLEKÜLER ORBITALLER

Organik kimyacı için atomik orbitalerin en büyük yararı, atomların molekülleri oluşturmak için nasıl biraraya geldiklerinin anlaşılması amacıyla atomik orbitalerin model olarak kullanılmasıdır. Bu konuya ilerideki bölümlerde daha ayrıntılı olarak değinilecektir. Daha önce de söylediğimiz gibi, kovalent bağlar organik kimyanın incelenmesinde temeldir. İlk olarak basit bir örnek verelim: İki hidrojen atomu bir hidrojen molekülü oluşturmak için biraraya gelirse kovalent bağ oluşur. Bu H—H bağının oluşumunun açıklanmasının, daha karmaşık moleküllerin bağlarının açıklanmasıyla aynı ya da en azından benzer olduğunu göreceğiz.

Zıt spinli elektronları olan iki hidrojen atomu birbirine yaklaştırdığında toplam enerjilerinin nasıl değiştiğini incelemekle başlayalım. Bunu Şekil 1.7'de gösterilen eğride açıkça görebiliyoruz.

Hidrojen atomları birbirlerinden oldukça uzakta (I) iken toplam enerjileri iki ayrı hidrojen atomunun enerjisidir. Hidrojen atomları birbirlerine yaklaştıkça (II) her birinin çekirdeği diğerinin elektronunu çeker. Bu çekim iki çekirdek (ya da iki elektron) ara-



Şekil 1.7 Çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak hidrojen molekülünün potansiyel enerjisi.

sındaki itme kuvvetinden fazladır ve bu çekim sonucunda, *toplam sistem enerjisi azalır*. İki çekirdek $0,74 \text{ \AA}$ uzaklıkta bulunduğundan (III), en kararlı (en düşük enerjili) hal elde edilir. Bu uzaklık, $0,74 \text{ \AA}$, hidrojen molekülü için *bağ uzunluğudur*. Eğer çekirdekler birbirlerine daha da yaklaşırsa (IV), pozitif yüklü iki çekirdeğin itmesi fazlalaşır ve sistemin enerjisi artar.

Bağ oluşumu için bu modelde önemli bir sorun vardır. Elektronların temelde hareketsiz olduklarını ve birbirine yaklaşan çekirdeklerin arasındaki bölgede bulunduklarını varsaydık. Elektronlar böyle davranmazlar. Elektronlar hareket ederler ve **Heisenberg belirsizlik kuramına** göre bir elektronun yerini ve momentini aynı anda bilemeyiz. Bu nedenle yukarıdaki örnekte olduğu gibi elektronları belirli bir yerde tutamayız.

Kuantum mekaniğine ve *orbitallere* dayanan bir model kullanarak bu sorundan kaçınabiliriz, çünkü böylelikle elektronu belli yerlerde bulunma olasılığı (ψ^2) ile tanımlayabiliriz. Elektronun nerede bulunabileceğini kesin olarak söylemediğimiz için, elektronun bu şekilde ele alınması belirsizlik kuramına ters düşmez. Böylelikle sadece elektron yoğunluğu olasılığının büyük ya da küçük olduğunu söylemiş oluruz.

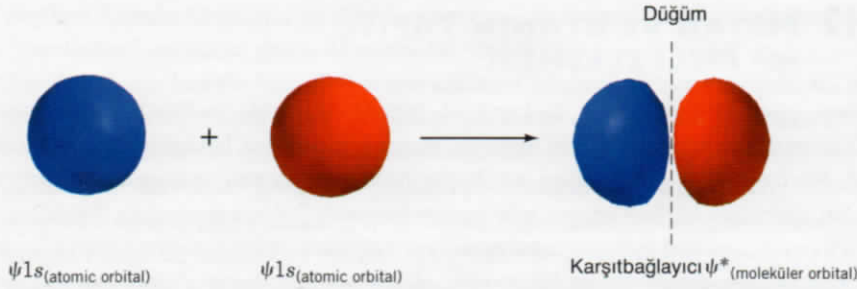
İki hidrojen atomu bir hidrojen molekülü oluşturmak için biraraya geldiğinde ne olduğunun orbital açıklaması şöyledir: Hidrojen atomları birbirlerine yaklaştıkça $1s$ orbitalleri (ψ_{1s}) örtüşmeye başlar. Atomlar birbirlerine yaklaştıkça, **atomik orbitaller (AO'ler)**, **moleküler orbitalleri (MO'ler)** oluşturuncaya kadar orbital örtüşmesi artar. Oluşan moleküler orbitaller her iki çekirdeğin ve etraflarında dönen elektronları kapsar. Elektronlar sadece bir çekirdeğin çevresinde ya da sadece bir atomik orbitalde değildir. Atomik orbitaller gibi moleküler orbitaller de en çok, spini eşleşmiş iki elektron içerebilir.

Atomik orbitaller moleküler orbitalleri oluşturmak için biraraya geldiklerinde, oluşan **moleküler orbital sayısı bunları oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir**. Bu nedenle hidrojen molekülü oluşumunda, *iki atomik orbitalden iki moleküler orbital meydana gelir*. İki orbital oluşur çünkü dalga fonksiyonlarının matematiksel özellikleri, bunların ya *katılma* ya da *çıkarılma* şeklinde biraraya gelebilmelerine izin verir. Yani dalga fonksiyonları *aynı* ya da *zıt* fazda biraraya gelebilirler. Bu yeni moleküler orbitallerin yapıları nasıldır?

Bağlayıcı moleküler orbital (ψ_{molek}) denen bir moleküler orbital, hidrojen molekülünün en düşük enerjili ya da *temel* haldeki iki elektronunu içerir. Bu orbital, atomik orbitallerin Şekil 1.8'de gösterildiği gibi biraraya gelmesiyle oluşur. Burada atomik orbitaller *katılmayla* biraraya gelirler ve bu, *aynı faz işaretli atomik orbitallerin örtüşmesi* anlamına gelir. Bu örtüşme iki çekirdek arasındaki bölgede dalga fonksiyonunun *kuvvetlenmesine* yol açar. Dalga fonksiyonunun kuvvetlenmesi, iki çekirdek arasındaki ψ değerinin büyümesi yanında ψ^2 'nin de büyümesi anlamına gelir. Bunun ötesinde, ψ^2 elektronun uzayın bu bölgesinde bulunma olasılığı olduğu için bu tür orbital örtüşmesinin nasıl bağ oluşturduğunu anlamış oluruz. Elektron bulunma olasılığı çekirdekler arasındaki bölgede artırılarak bağ oluşumu sağlanmış olur. Bu bölgede elektron yoğunluğu fazla olduğundan çekirdeklerin elektronları çekme kuvvetleri iki çekirdek arasındaki (ve iki elektron arasındaki) itme kuvvetinden büyüktür. Dolayısıyla bu çekici kuvvet, atomları birarada tutan "tutkal" görevi görür.

Şekil 1.8 Aynı faz işaretli (aynı renkle belirtilmiş) iki hidrojen $1s$ atomik orbitalinin örtüşerek bir bağlayıcı moleküler orbital oluşurması.





Şekil 1.9 Zıt faz işaretli (farklı renklerle belirtilmiş) iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir karşıtbağlayıcı moleküler orbital oluşturmaları.

Karşıtbağlayıcı moleküler orbital (ψ_{molek}^*) denen ikinci moleküler orbital, molekülün temel halindeki elektronları içermez. Bu moleküler orbital Şekil 1.9'da gösterilen çıkarılma ile oluşur. [Bir orbitalin faz işaretinin (+)'dan (-)'ye değiştirilmesine çıkarılma denir.] Burada *zıt fazlı orbitaller örtüştüğü için* dalga fonksiyonları iki çekirdeğin arasındaki bölgede girişim yapar ve bir düğüm oluşturur. Düğümde $\psi = 0$ 'dır ve düğümün iki tarafında ψ küçüktür. Bunun sonucunda çekirdekler arası bölgede ψ^2 küçük olur. Eğer karşıtbağlayıcı orbitalde elektronlar bulunursa, bu elektronlar çekirdekler arası bölgeden kaçınırlar. Çekirdekler, elektronlar nedeniyle çok küçük bir kuvvetle birbirini çekerler. İtici kuvvetler (iki çekirdek arasında ve iki elektron arasında) çekici kuvvetlerden daha büyük olur. Karşıt bağlayıcı orbitalde elektronların bulunması, atomları biraraya getirici değil uzaklaştırıcı etki yapar.

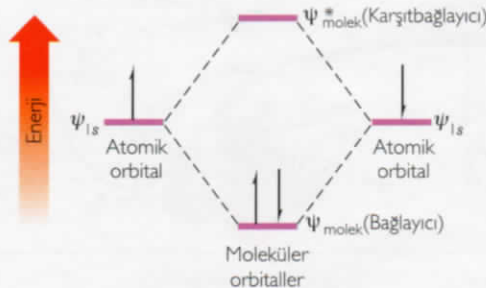
Buraya kadar açıklananların matematiksel karşılığı LCAO (atomik orbitallerin doğrusal bileşimi -İng. linear combination of atomic orbitals) yöntemidir. LCAO yönteminde atomik orbitallerin dalga fonksiyonları, moleküler orbitaller için yeni dalga fonksiyonları oluşturmak amacıyla doğrusal şekilde (katılarak ya da çıkarılarak) birleştirilir.

Atomik orbitaller gibi moleküler orbitaller de bir elektron için belirli enerji haline karşılık gelir. Hidrojen molekülünün bağlayıcı moleküler orbitalindeki bir elektronun bağl enerjisinin, ψ_{1s} atomik orbitalindeki epeyce az olduğunu hesaplamalar göstermektedir. Bu hesaplamalar, karşıt bağlayıcı moleküler orbitaldeki bir elektronun enerjisinin ψ_{1s} atomik orbitalindeki enerjisinden epeyce fazla olduğunu da göstermektedir.

Hidrojen molekülünün moleküler orbitallerinin enerji şeması Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Dikkat ederseniz, elektronlar moleküler orbitallere atomik orbitallerdekiyle aynı şekilde yerleşmiştir. İki elektron, toplam enerjisi iki atomik orbitalden az olan bağlayıcı moleküler orbitalde (zıt spinli olarak) bulunur. Bu hale hidrojen molekülünün *en düşük elektronik hali* ya da *temel hali* demiştik. (Molekül için *uyarılmış hal* denen durumda bir elektron karşıtbağlayıcı orbitalde bulunabilir. Temel haldeki molekül uygun enerjili ışığın bir fotonunu soğurduğunda bu hal oluşur.)



Moleküler orbitaller

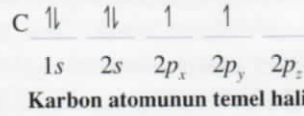


Şekil 1.10 Hidrojen molekülü için enerji şeması. İki atomik orbitalin, ψ_{1s} birleşimi iki moleküler orbital oluşturur: ψ ve ψ_{molek}^* . ψ_{molek} 'in enerjisi ayrı atomik orbitallerinkinden düşüktür ve hidrojen molekülünün temel halinde her iki elektronu da barındırır.

1.12 METAN VE ETANIN YAPISI: sp^3 MELEZLEŞMESİ

Karbon atomunun kuantum mekaniksel tanımlanmasında kullanılan ve Altbölüm 1.10'da verilen s ve p orbitalleri hidrojen atomu için yapılan hesaplamalara dayanmaktadır. Bu basit s ve p orbitalleri tek başlarına alındıklarında, metanın *dört değerlikli düzgün dörtyüzlü* karbon atomu için uygun bir model oluşturmaz (bkz. Problem 1.5). Buna karşılık, **orbital melezleşmesi** denen bir yaklaşım yoluyla metanın yapısının kuantum mekaniğine dayalı uygun bir modeli *oluşturulabilir*. Basitçe ifade edilirse orbital melezleşmesi, s ve p orbitallerinin dalga fonksiyonlarının yeni orbitaller için dalga fonksiyonları elde etmek amacıyla biraraya getirildiği matematiksel yaklaşımdan başka birşey değildir. Yeni orbitaller bunları oluşturan orbitallerin özelliklerini *değişik oranlarda* içerirler. Bu yeni orbitallere **melez atomik orbitaller** denir.

Karbon atomunun en düşük enerjili haldeki —*temel hal* denir— kuantum mekaniğine göre elektron dizilişi aşağıdaki gibidir:



Karbon atomunun değerlik elektronları (bağlarda kullanılan) dış düzey elektronları olan $2s$ ve $2p$ elektronlarıdır.

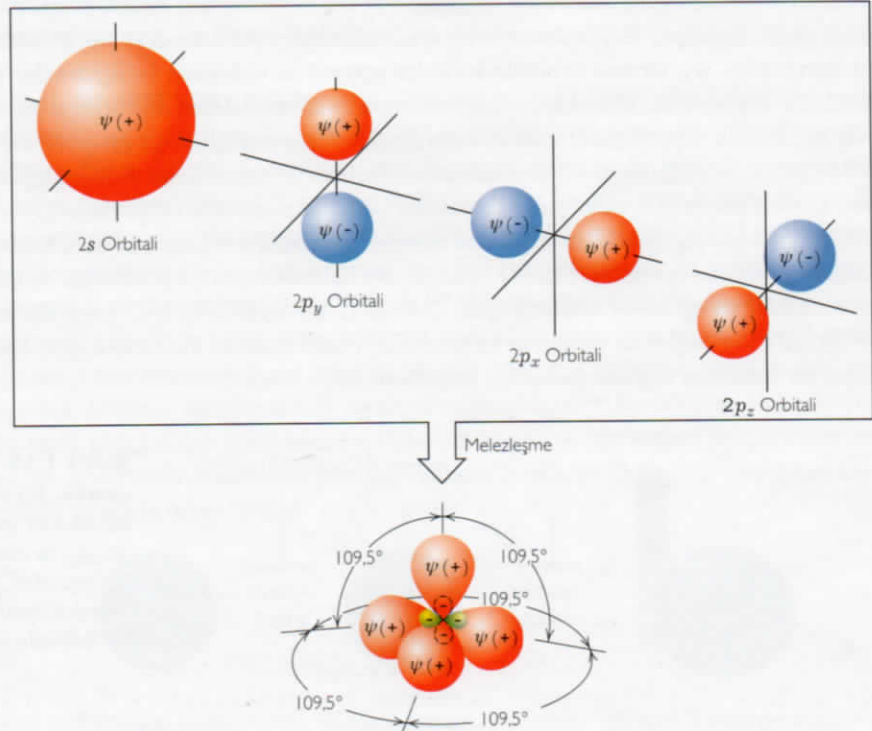
1.12A Metanın Yapısı

Metanın yapısı için göz önüne alınan melez atomik orbitaller karbonun $2s$ orbitaliyle üç $2p$ orbitalinin dalga fonksiyonlarının birleştirilmesiyle elde edilebilir. Melezleşme için

Şekil 1.11 Karbon atomunun atomik orbitallerinin sp^3 melez orbitallerini oluşturan melezleşmesi.



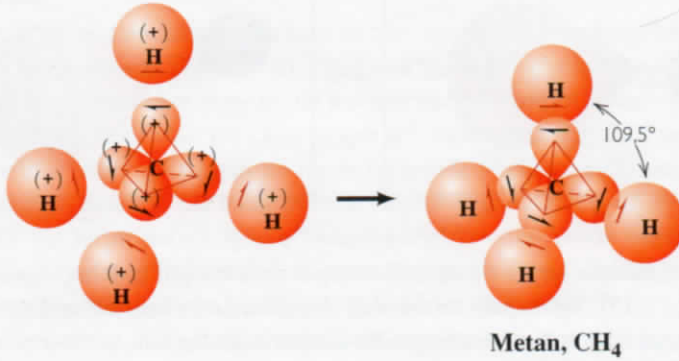
sp^3 Melezleşmesi



bu matematiksel işlem Şekil 1.11'de gösterildiği gibi özetlenebilir.

Bu modelde dört orbital karıştırılır —ya da melezleşir— ve yeni dört melez orbital elde edilir. Bu melez orbitallere, bir kısım karakterinin s orbitalinden ve üç kısım karakterinin p orbitalinden geldiğini göstermek için sp^3 orbitalleri denir. Orbital melezleşmesinin matematiksel sonucu, dört sp^3 orbitalinin birbirleriyle $109,5^\circ$ açı yapacak şekilde yöneldiklerini göstermektedir. Bu sonuç, metandaki dört hidrojen atomunun uza-ya yönelmeleriyle uyum göstermektedir.

Metanın bir sp^3 melezleşmiş karbon atomu ve dört hidrojen atomundan oluştuğu varsayımımızı Şekil 1.12'de gösterildiği gibi düşünebiliriz. Basit olması için, her karbon-hidrojen bağı için sadece bağlayıcı moleküler orbital gösterilmiştir. sp^3 Melezleşmiş karbonun meta-na düzgün dörtüzlü bir yapı verdiğini ve dört C—H bağının eşdeğer olduğunu görüyoruz.



sp^3 Melezleşmesi

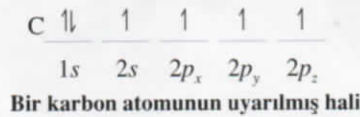


Metanda bağlanma

Şekil 1.12 Metanın sp^3 melezleşmiş karbon atomundan varsayımsal oluşumu. Orbital melezleşmesinde elektronları değil orbitalleri birleştiriyoruz. Bağ oluşumu için bu melez orbitallere elektronlar yerleştirilmelidir, ancak bu, her bir orbitalde ikiden fazla (zıt spinli) elektron bulunamayacağını söyleyen Pauli ilkesiyle uyumlu olmalıdır. Bu şekilde karbonun her bir melez orbitaline birer elektron yerleştirdik. Bunun yanında, her bir C—H bağının sadece bağlayıcı moleküler orbitalini gösterdik. Çünkü molekül en düşük enerjili haldeyken sadece bu orbitaller elektron içerir.

(a) Temel halde bir karbon atomunu düşününüz. Böyle bir atom metanın karbonu için yeterli bir model oluşturabilir mi? Değilse neden? (İpucu: Temel halde bir karbon atomunun dört değerlikli olup olamayacağını ve eğer olursa hidrojen atomlarıyla birleşme sonucunda bağ açılarının ne olacağını düşününüz.)

(b) Uyarılmış halde bir karbon atomunu düşününüz:



Böyle bir atom metandaki karbon için uygun bir model oluşturabilir mi? Değilse neden?

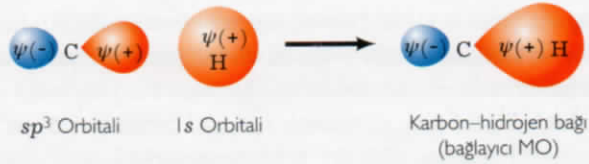
Problem 1.5

Orbital melezleşmesi, metanın şekli için oldukça uygun olmasının yanında, karbon ve hidrojen arasında kuvvetli bağlar oluşumunu da açıklamaktadır. Bunun nasıl olduğunu görmek için Şekil 1.13'te gösterilen bir sp^3 orbitalinin şeklini göz önüne alınız. Bu sp^3 orbitali p orbitali karakterinde olduğu için, sp^3 orbitalinin pozitif lobu büyüktür ve uzayda oldukça yayılmıştır.

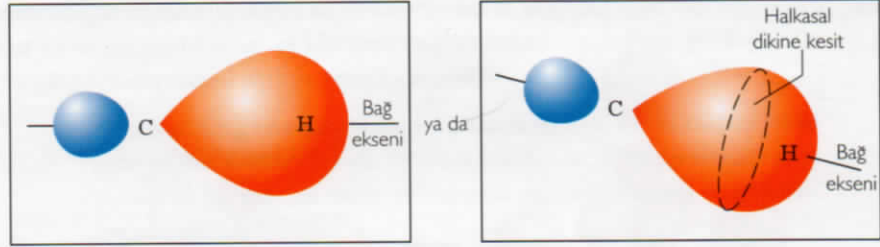


Şekil 1.11 Bir sp^3 orbitalinin şekli.

Şekil 1.14 Bir C—H bağının oluşumu.



sp^3 Orbitalinin pozitif lobu hidrojenin pozitif 1s orbitaliyle örtüşerek karbon-hidrojen bağının bağlayıcı moleküler orbitalini oluşturur (Şekil 1.14). sp^3 Orbitalinin pozitif lobu büyük ve uzaya yayılmış olduğu için, bununla hidrojenin 1s orbitalinin örtüşmesi büyüktür. Oluşan karbon-hidrojen bağı da oldukça kuvvetlidir.

Şekil 1.15 Bir σ (sigma) bağı.

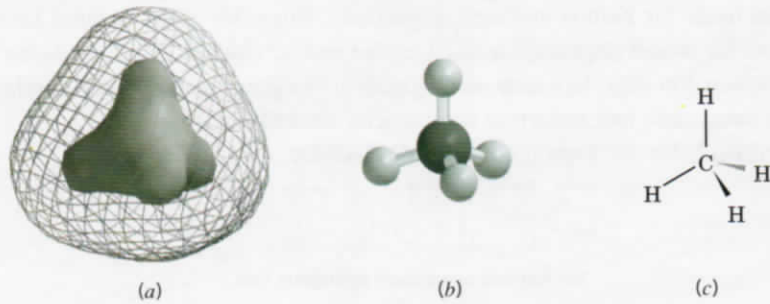
Bir sp^3 orbitaliyle bir 1s orbitalinin örtüşmesiyle oluşan bağ bir **sigma (σ) bağına** örnektir (Şekil 1.15). *Sigma bağı* terimi, bağ eksenini boyunca bakıldığında *dikine kesitinde halkasal simetri olan* orbital örtüşmesinin oluşturduğu bağlara verilen genel bir addır. **Birli bağların hepsi sigma bağlarıdır.**

En düşük enerjili halde bulunan molekülün elektronları bağlayıcı moleküler orbitallerde bulunduğu için biz çoğu kez sadece bu orbitalleri göstereceğiz. Molekül ışık soğurduğunda ve bazı tepkimelerin açıklanmasında karşıtbağlayıcı orbitallerin göz önüne alınması önemlidir. Bu durumlara ileride değineceğiz.

Şekil 1.16'da metan için hesaplanmış yapı görülmektedir. Bu yapıda orbital melezleşmesi sonucunda oluşan düzgün dörtyüzlü geometri açıkça görülmektedir.



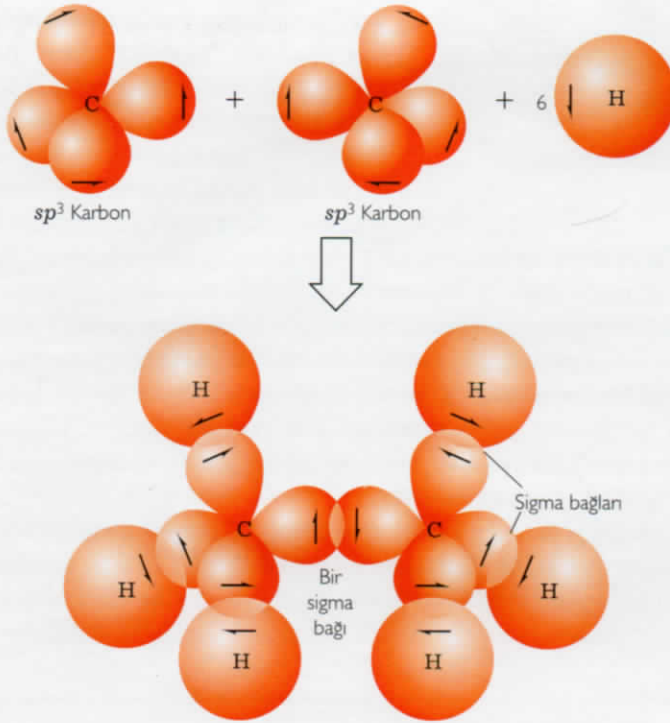
Moleküler modeller



Şekil 1.16 (a) Metanın kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanan bu yapısında içteki koyu yüzey elektron yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeyi göstermektedir. Her bağlayıcı bölgede yüksek elektron yoğunluğu bulunur. Dıştaki file şeklinde gösterilen yüzey, molekül için elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık sınırı göstermektedir. (b) Metan için bu çubuk ve top modeli, bir moleküler model takımı kullanarak oluşturabileceğiniz şekildir. (c) Bu yapı metanın çizimini göstermektedir. Normal çizgiler kâğıt düzlemindeki iki bağı göstermek için kullanılmıştır. Kâğıdın ön tarafında bulunan bağı göstermek için kama şekli, arka tarafındakini göstermek için de kesikli kama şekli kullanılır.

1.12B Etanın Yapısı

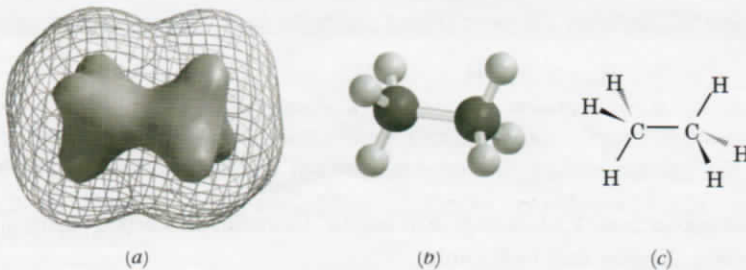
Etanın ve diğer bütün alkanların karbon atomlarının bağ açıları metanda olduğu gibi düzgün dörtyüzlüdür. Etan için uygun bir model sp^3 melezleşmiş karbon atomlarıyla gösterilebilir. Şekil 1.17, etan molekülünün bağlayıcı moleküler orbitallerinin iki sp^3 melezleşmiş karbon atomu ve altı hidrojen atomundan nasıl oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 1.17 İki sp^3 melezleşmiş karbon atomu ve altı hidrojen atomundan etanın bağlayıcı moleküler orbitallerinin varsayımsal oluşumu. Bütün bağlar sigma bağlarıdır. (Karşıtbağlayıcı sigma moleküler orbitalleri — σ^* orbitalleri denir— hepsinde oluşmakla birlikte, basit olması için bunlar gösterilmemiştir.)

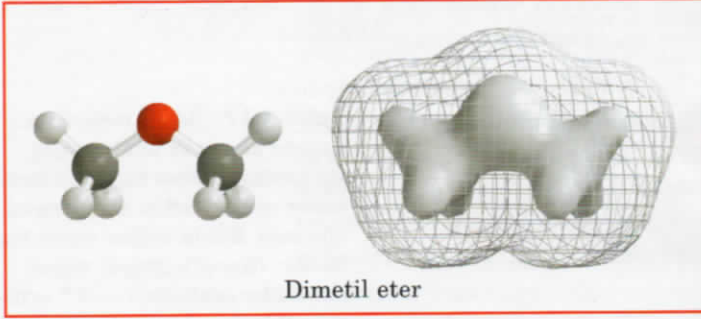
Etanın karbon-karbon bağı, örtüşen iki sp^3 orbitali tarafından oluşturulan bir *sigma* bağıdır. (Karbon-hidrojen bağları da sigma bağlarıdır. Bunlar karbonun sp^3 orbitalle-riyle hidrojenin s orbitallerinin örtüşmesiyle oluşur.)

Bir sigma bağının (çoklu olmayan her bağda olduğu gibi) bağ eksenini boyunca silindirik simetrisi vardır. Bu nedenle *birli bağla bağlı grupların dönmesi genellikle fazla miktarda enerji gerektirmez*. Bunun sonucunda birli bağlarla bağlı gruplar birbirlerine göre oldukça serbest bir biçimde dönerler. (Bu konuyu Altbölüm 4.8'de inceleyeceğiz.) Şekil 1.18'de etan için hesaplanmış bir yapı gösterilmiştir. Bu yapıda orbital melezleşmesi sonucunda oluşmuş düzgün dörtyüzlü geometri açıkça görülmektedir.



Şekil 1.18 (a) Etanın kuantum mekaniksel hesaplamalara dayalı bu şekli içinde içteki koyu yüzey yüksek elektron yoğunluğu olan bölgeyi göstermektedir. Her bağlayıcı bölgede yüksek elektron yoğunluğu bulunur. Dıştaki file şeklinde gösterilen yüzey, molekül için elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık sınırı göstermektedir. (b) Etan için bir çubuk ve top modeli, bir moleküler model takımı kullanarak oluşturulabileceğiniz şekildir. (c) Etan için her bir karbondaki düzgün dörtyüzlü geometriyi göstermek için, çizgiler, kamalar ve kesikli kamalar kullanılarak çizilen yapı formülü.

Hesaplanmış Moleküler Modeller: Elektron Yoğunluğu Yüzeyleri



Bu kitapta, kuantum mekaniği teorisi kullanılarak hesaplanmış yapıların değişik türlerini kullanacağız. Bu yapıların deneysel olarak ölçülmüş değil hesaplanmış yapılar olması nedeniyle, bunlara genellikle "modeller" denir. Bunlar moleküler özelliklerin ve kimyasal etkinliğin açıklanmasında yararlı araçlardır. Hesaplanan yapılardan bir türü **elektron yoğunluğu yüzeyi**dir. Elektron yoğunluğu yüzeyi uzayda aynı elektron yoğunluğu olan yerleri gösterir. Elektron yoğunluğu yüzeyi, elektron yoğunluğunun herhangi bir seçilen değeri için hesaplanabilir. Her biri farklı bir elektron yoğunluğu değerine dayanan bu yüzeylerin molekülde dıştan içe doğru sıralanması molekülün elektron bulutunun tam bir görüntüsünü oluşturur.



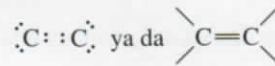
Metanda modeller

"Yüksek" elektron yoğunluğu yüzeyi ("bağ" elektron yoğunluğu yüzeyi de denir) komşu atomların elektronları paylaştığı (kovalent bağlı) bölgeleri ve her bir atomun çekirdeği etrafındaki iç elektron yoğunluğunu gösterir. Yüksek elektron yoğunluğu yüzeyi örnekleri, metan için Şekil 1.16a'da, etan için Şekil 1.18a'da ve dimetil eter için yukarıdaki modelde içerideki koyu bölgelerdir.

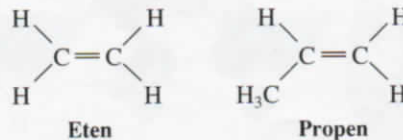
"Düşük" elektron yoğunluğu yüzeyi, moleküldeki elektron bulutunun kabaca *sınırını* gösterir. Bu yüzey molekülün şekliyle hacmi hakkında bilgi verir ve molekülün van der Waals ya da uzay doldurma modeliyle aynı görünümündedir. Metan için Şekil 1.16a'da, etan için Şekil 1.18a'da ve dimetil eter için yukarıdaki şekilde bu yüzey file şeklinde çizilmiştir.

1.13 ETENİN (ETİLEN) YAPISI: sp^2 MELEZLEŞMESİ

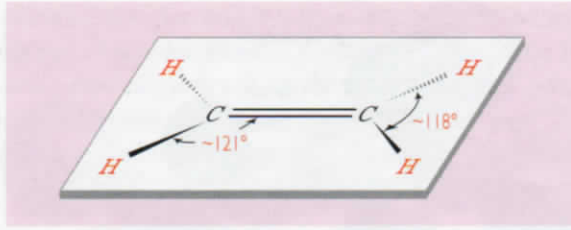
Buraya kadar incelediğimiz moleküllerin çoğunda karbon atomları dört değerlik elektronlarını dört diğer atomla dört birli kovalent (sigma) bağı oluşturmakta kullanıyorlardı. Buna karşılık birçok organik bileşikte ikiden fazla elektronu bir diğer atomla ortaklaşan karbon atomları vardır. Bu bileşiklerin moleküllerinde oluşan bağlardan bazıları çoklu kovalent bağlardır. İki karbon atomunun iki çift elektronu ortaklaştığında karbon-karbon ikili bağı oluşur.



Molekülleri karbon-karbon ikili bağı içeren hidrokarbonlara **alkenler** denir. Eten (C_2H_4) ve propen (C_3H_6) birer alkendir. (Etene etilen de denir, propene bazen propilen denir.)

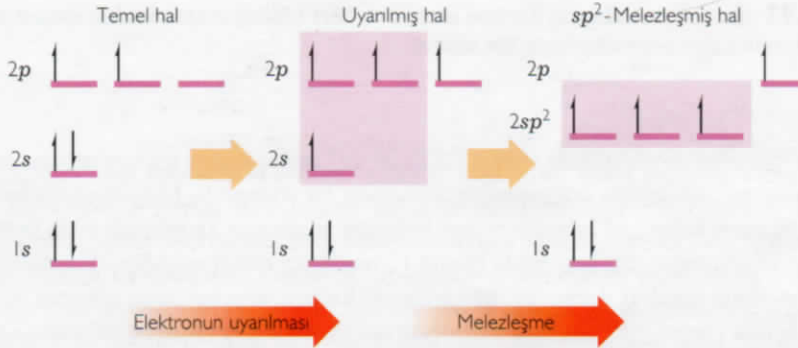


Etendeki bir tek karbon-karbon bağı ikili bağıdır. Propenin bir karbon-karbon birli bağı ve bir karbon-karbon ikili bağı vardır.



Şekil 1.19 Etenin yapısı ve bağ açıları. Atomların düzlemi kâğıda diktir. Kesikli kamalı bağlar da düzlemde kâğıdın arkasına doğru, koyu kamalı bağlar kâğıdın önüne doğru yönelmiştir.

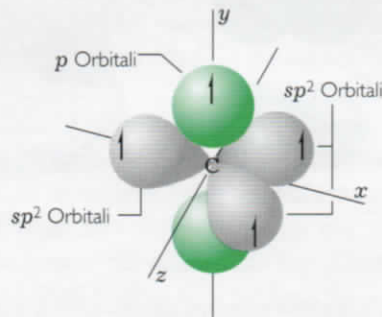
Alkenlerin atomlarının üç boyutlu yapıları alkanlarınkinden farklıdır. Etenin altı atomu aynı düzlemedir ve her bir karbon atomu etrafındaki atom dizilişi üçgenseldir (Şekil 1.19).



Şekil 1.20 sp^2 Melezleşmiş karbon atomlarının oluşma süreci.

Karbon–karbon ikili bağı için uygun bir model sp^2 melezleşmiş karbon atomlarına dayandırılabilir.* Modelimiz için sp^2 orbitallerini sağlayan orbitallerin matematiksel olarak bir araya getirilmesi, Şekil 1.20’de gösterildiği gibi görselleştirilebilir. $2s$ orbitali iki $2p$ orbitaliyle matematiksel olarak bir araya gelmiştir (ya da melezleşmiştir). (Melezleşme işlemi elektronlara değil sadece orbitallere uygulanır.) Bir $2p$ orbitali melezleşmemiş olarak kalır. Her bir sp^2 melez orbitaline bir elektron, kalan $2p$ orbitaline de bir elektron yerleştirilir.

Melezleşme sonucu oluşan üç sp^2 orbitali eşkenar bir üçgenin köşelerine yönelmiştir (aralarında 120° açı olacak şekilde). Karbonun melezleşmemiş p orbitali sp^2 melez orbitallerinin oluşturduğu üçgene dik olarak bulunur. (Şekil 1.21).

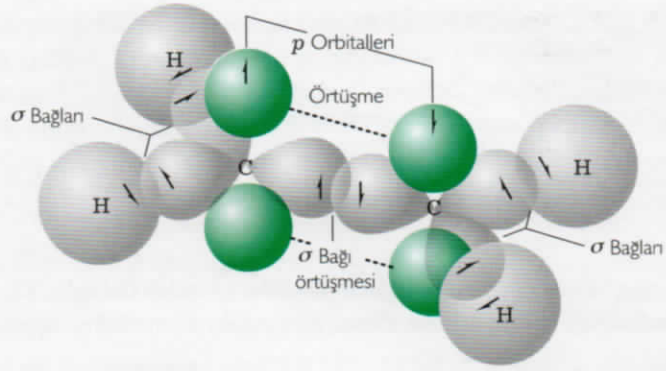


Şekil 1.21 sp^2 Melezleşmiş bir karbon atomu.



sp^2 Melezleşmesi

* Karbon–karbon ikili bağı için başka bir model, W. E. Palke tarafından *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6543–6544’teki bir makalede tartışılmıştır.



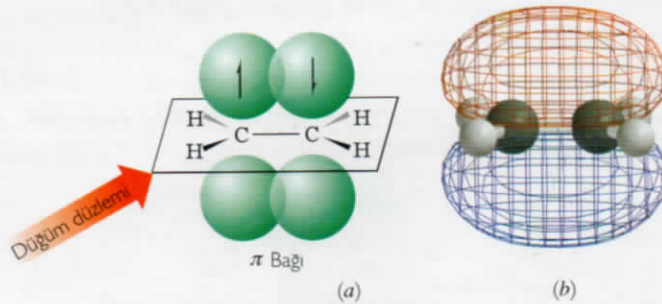
Şekil 1.22 İki sp^2 melezleşmiş karbon atomu ve dört hidrojen atomundan oluşan etenin bağlayıcı moleküler orbitalleri için bir model.

Eten için olan modelimizde (Şekil 1.22) iki sp^2 melezleşmiş karbon atomu, her birinden birer sp^2 orbitalinin örtüşmesiyle aralarında bir sigma (σ) bağı oluştururlar. Karbon atomlarının kalan sp^2 orbitalleri dört hidrojen atomunun $1s$ orbitalleriyle örtüşerek σ bağları oluştururlar. Bu beş bağda etenin 12 bağlayıcı elektronundan 10'u bulunur ve bunlara **σ -bağı iskeleti** denir. sp^2 Melezleşmiş karbon atomları esas alınarak öngörülen bağ açıları (hepsi 120°) gerçek bağ açlarına (Şekil 1.19) oldukça yakındır.

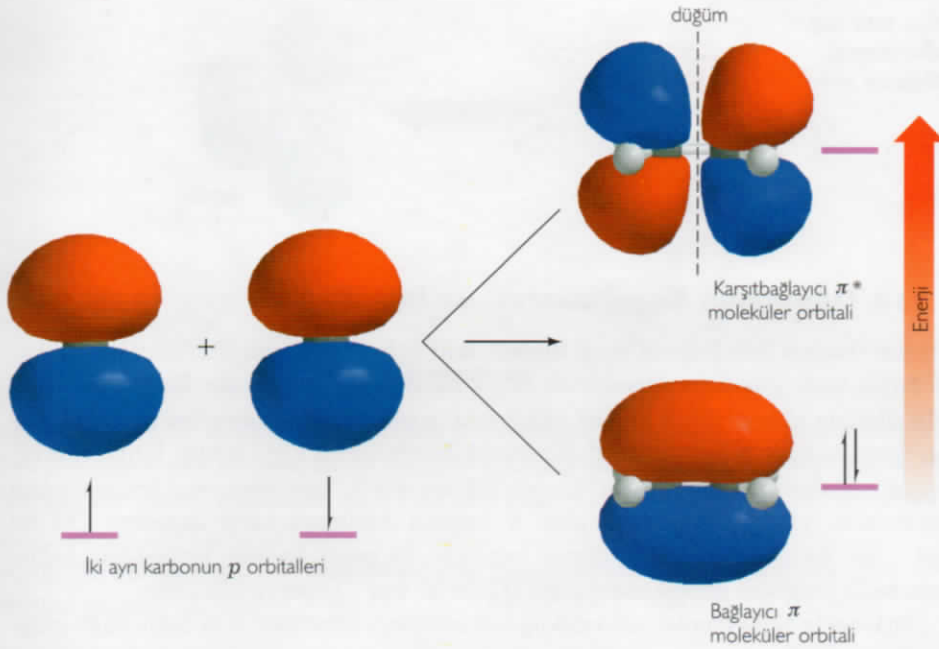
Modelimizdeki kalan iki bağlayıcı elektron, her bir karbon atomunun p orbitalinde bulunur. Bu p orbitallerinin örtüşmesi Şekil 1.22'de şematik olarak gösterilmiştir. Etenin hesaplanmış moleküler orbitallerini (Şekil 1.23) gösteren bir yapıya bakarsak bu p orbitallerinin nasıl etkileştiğini daha iyi göz önüne getirebiliriz. Paralel p orbitallerinin σ iskelet düzleminin üstünde ve altında örtüştüğünü görüyoruz. p Orbitallerinin bu yandan örtüşmesi **π (π) bağı** diye bilinen yeni tür kovalent bağ oluşturur. Bir π bağı'nın bağlayıcı moleküler orbitalinin şeklinin σ bağınınkinden ne kadar farklı olduğuna dikkat ediniz. Bir π bağı, iki çekirdekle π moleküler orbital lopları arasından geçen bir düğüm düzlemine sahiptir.



Moleküler modeller



Şekil 1.23 (a) Etende sigma bağlarını gösteren kama-kesikli kama formülü ve komşu p orbitallerinin örtüşmesiyle π bağının oluşumunun şematik gösterimi. (b) Etenin hesaplanmış bir yapısı. Mavi ve kırmızı renkler π moleküler orbitalinin her bir lobunun zıt faz işaretlerini göstermektedir. Etendeki σ bağlarının top ve çubuk modeli, π bağlarını gösteren filenin içinde görülmektedir.



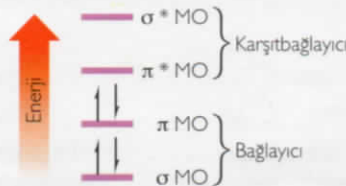
Şekil 1.24 Karbonun p orbitallerinin iki π (π) moleküler orbitali oluşturmak için nasıl biraraya geldiği. Bağlayıcı MO düşük enerjilidir. Yüksek enerjili karşıtbağlayıcı MO'de bir fazla düğüm vardır. (Her iki orbitalin C ve H atomlarını içeren düzlemde bir düğümü vardır.)

Moleküler orbital teorisine göre, p orbitalleri bir π bağı oluşturacak şekilde etkileştiğinde hem bağlayıcı hem de karşıtbağlayıcı π moleküler orbitalleri oluşur. Aynı işaretli p orbital loplari örtüştüğünde bağlayıcı π orbitali, zıt işaretli p orbital loplari örtüştüğünde ise karşıtbağlayıcı π orbitali oluşur (Şekil 1.24).

Bağlayıcı π orbitali düşük enerjili orbitaldir ve molekülün temel halinde her iki π elektronunu (zıt spinli olarak) içerir. Bağlayıcı π orbitalinde elektronların bulunma olasılığının fazla olduğu bölge genellikle iki karbon atomu arasındaki σ bağı iskeleti düzleminin üstünde ve altında bulunur. Karşıtbağlayıcı π^* orbitali yüksek enerjilidir ve molekül temel haldeyken boştur. Eğer molekül uygun frekansta ışık soğursa, bir elektron düşük enerjili düzeyden yüksek enerjili düzeye uyarılır ve bu orbital elektron içerir hale gelir. Karşıtbağlayıcı π^* orbitalinin iki karbon arasında bir düğüm düzlemi vardır.

Özet olarak: Orbital melezleşmesine dayanan modelimizde, karbon-karbon ikili bağı iki farklı türde bağdan, bir σ bağı ve bir π bağından oluşmuştur. İki sp^2 orbitalinin uç uca ve iki karbon atomunu birleştiren eksen etrafında simetrik olarak örtüşmesiyle σ bağı oluşur. İki p orbitalinin yanyana örtüşmesiyle π bağı oluşur. Bu orbitalin bir p orbitalindeki gibi bir düğüm düzlemi vardır. Temel haldeyken π elektronları iki karbon atomu arasındaki bölgede ancak σ bağı iskeleti düzleminin üstünde ve altında bulunur.

π Bağı elektronlarının enerjisi σ bağı elektronlarının enerjisinden yüksektir. σ ve π moleküler orbitallerinin bağıl enerjileri (elektronlar temel haldeyken) aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. (σ^* orbitali karşıtbağlayıcı sigma orbitalidir.)



sp^2 Melezleşmesi

Şekil 1.24 Bir karbon atomunun ikili bağ etrafında 90° 'lik bir açıyla döndürülmesi sonucunda π bağının nasıl kırıldığının gösterilmesi.



Etende dönme engeli



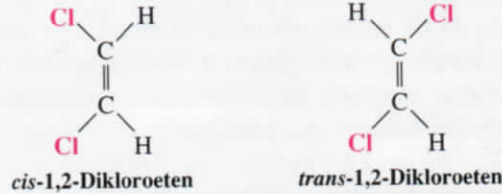
1.13A Dönmenin Engellenmesi ve İkili Bağ

Karbon-karbon ikili bağının σ - π modeli, ikili bağın önemli bir özelliğini de açıklar: *İki bağla bağlı grupların dönmesinde büyük bir enerji engeli vardır.* Bir π bağında, p orbitallerinin eksenleri tam paralel olduğunda, p orbitalleri arasında örtüşme en fazladır. Karbon-karbon ikili bağ 90° döndürüldüğünde (Şekil 1.25) π bağı kırılır ve p orbitallerinin eksenleri dik hale geldiğinden örtüşme olmaz. Termokimyasal hesaplamalara dayanılarak yapılan tahminlere göre π bağının kırılmaya karşı dayanımı 264 kJ mol^{-1} 'dir. Bu değer ikili bağın dönme engelidir. Bu engel, karbon-karbon birli bağlarıyla bağlı grupların dönme engelinden ($13\text{-}26 \text{ kJ mol}^{-1}$) epeyce yüksektir.

Birli bağla bağlı gruplar oda sıcaklığında serbestçe dönerken, ikili bağla bağlı gruplar dönemezler.

1.13B Cis-Trans İzomerisi

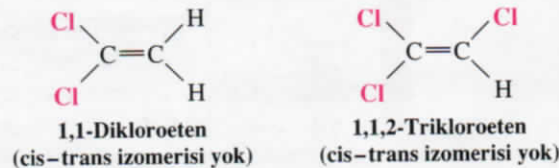
İkili bağla bağlı grupların dönmesinin engellenmesi, aşağıda yapıları yazılan iki dikloroetende göstereceğimiz yeni bir tür izomeriye neden olur.



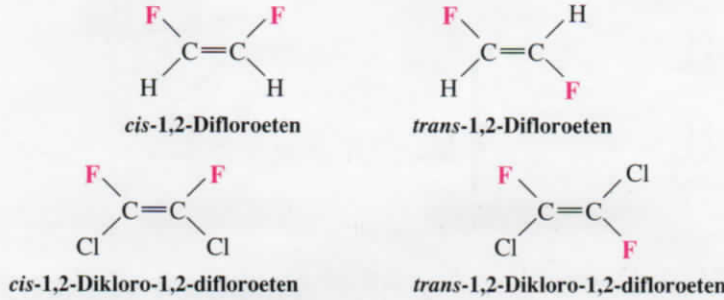
Bu iki bileşik izomerdir; bunlar aynı molekül formülüne sahip farklı bileşiklerdir. Bunlardan birinin modelini diğerinin modeli üzerine çıkartmaya çalışırsak, bunların farklı bileşikler olduğunu söyleyebiliriz. Bu çıkartmayı gerçekleştiremeyiz. Çıkartmak, her iki modelin *her kısmının üst üste geleceği* anlamına gelmektedir.

Farklı izomer olduklarını belirtmek için, adlarının önüne *cis* ya da *trans* eklerini getiririz (*cis*, Latince: aynı tarafta; *trans*, Latince: zıt tarafta). *cis*-1,2-Dikloroeten ve *trans*-1,2-dikloroeten, atomlarının bağlanma sıralanması aynı olduğu için yapı izomerleri değildir. Bu iki bileşik *sadece atomlarının uzaydaki yönelmeleriyle farklıdır*. Bu tür izomerler **stereoizomerler** olarak sınıflandırılmakla birlikte, bunlara basitçe *cis-trans* izomerleri de denir. (Stereoizomeriyi Bölüm 4 ve 5'te ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.)

Cis-trans izomerisinin yapısal koşulları eğer birkaç örneği daha incelersek açıkça görülecektir. 1,1-Dikloroeten ve 1,1,2-trikloroeten bu tür bir izomerliği göstermez.



1,2-Difloroeten ve 1,2-dikloro-1,2-difloroeten cis-trans izomerler olarak bulunurlar. İki aynı grubun aynı tarafta olduğu izomerleri cis olarak belirttiğimize dikkat ediniz.



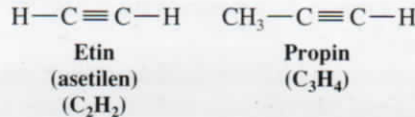
Bu örneklerden de görülebileceği gibi, *ikili bağın karbon atomlarından biri aynı iki grubu içeriyorsa cis-trans izomerisi mümkün değildir.*

Aşağıdaki alkenlerden hangilerinin cis-trans izomerleri olabilir? Yapılarını yazınız. ◀ Problem 1.2

- (a) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (c) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$

1.14 ETİNİN (ASETİLEN) YAPISI: *sp* MELEZLEŞMESİ

Üç elektron çiftini ortaklaşan ve bu nedenle de üçlü bağla bağlı olan iki karbon atomuna sahip hidrokarbonlara **alkinler** denir. En basit iki alkin etin ve propindir.

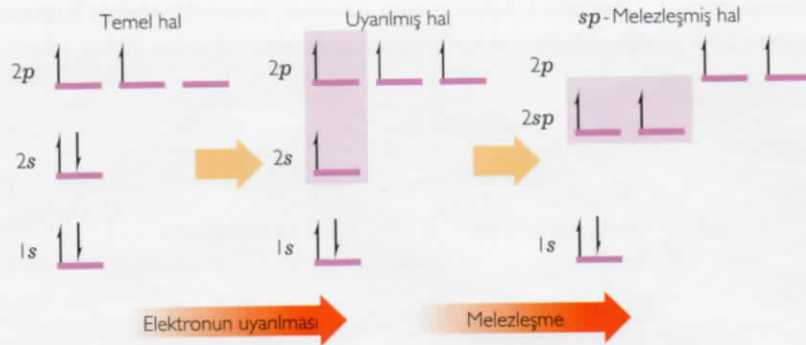


Asetilen de denen etin, atomları doğrusal düzenlenmiş olan bir bileşiktir. Etin molekülünün $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ bağ açıları 180° 'dir.



Etan ve etende olduğu gibi etinin yapısını da orbital melezleşmesine dayandırarak açıklayacağız. Etan için olan modelimizde (Alt bölüm 1.12B) karbon atomlarının sp^3 melez orbitalleri ve eten için olan modelimizde (Alt bölüm 1.13) sp^2 melez orbitalleri olduğunu görmüştük. Etin için olan modelimizde ise karbon atomlarının *sp* melezleşmesi yaptığını göreceğiz.

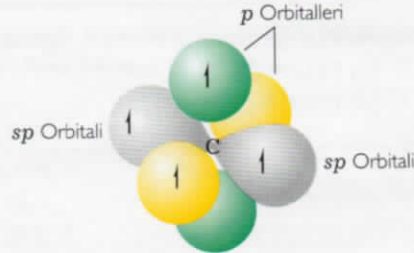
Şekil 1.26 sp Melezleşmiş karbon atomlarının elde edilmesi için bir işlem.



σ ve π bağları.

Etinin sp melez orbitallerinin elde edilmesi için matematiksel işlem aşağıdaki gibi (Şekil 1.26) göz önüne getirilebilir. Karbonun $2s$ orbitali ve bir $2p$ orbitali iki sp orbitali oluşturmak için melezleştirilir. Kalan iki $2p$ orbitali melezleşmez. sp Melez orbitallerinin büyük pozitif loplarnın birbirlerine göre 180° açıyla yönlendiğini hesaplamalar göstermektedir. Melezleşmemiş iki $2p$ orbitali, sp orbitallerinin merkezinden geçen eksele dik olarak bulunur (Şekil 1.27).

Şekil 1.27 sp Melezleşmiş bir karbon atomu.



sp Melezleşmesi

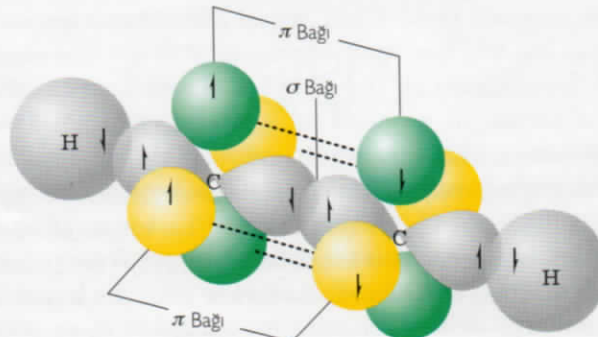


sp Melezleşmesi

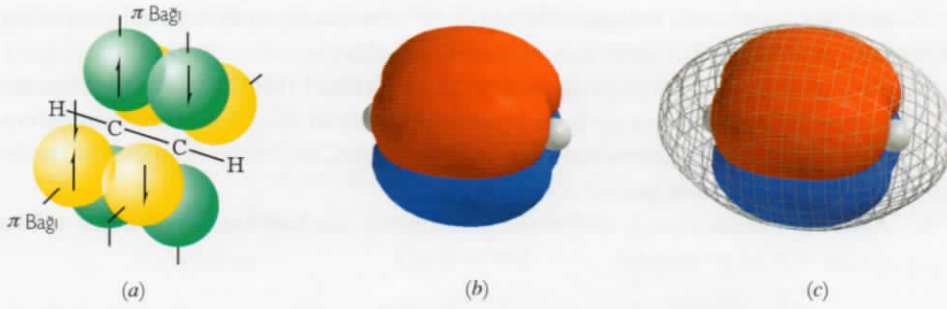
Etinin bağlayıcı moleküler orbitallerinin aşağıdaki gibi (Şekil 1.28) oluştuğunu öngörüyoruz. İki karbon atomu sp orbitallerini bir sigma bağı oluşturmak için örtüştürür (üçlü bağdan biri bu bağıdır). Kalan iki sp orbitali, her bir karbonda hidrojen atomlarıyla örtüşerek iki C—H sigma bağı oluşturur. Her bir karbon atomundaki iki p orbitali iki π bağı oluşturmak için yanyana örtüşür. Bunlar üçlü bağın diğer iki bağını oluşturur. Sonuç olarak **karbon-karbon üçlü bağının iki π bağı ile bir σ bağından oluştuğunu** söyleyebiliriz.

Etinin hesaplanmış moleküler orbitallere ve elektron yoğunluğuna dayalı yapıları Şekil 1.29'da gösterilmiştir. Üçlü bağ boyunca halkasal simetri vardır (Şekil 1.29b). Bunun sonucunda üçlü bağla bağlı grupların dönmesinde (alkenlere kıyasla) bir engel yoktur ve dönme gerçekleştiğinde yeni bileşik oluşmaz.

Şekil 1.28 İki sp melezleşmiş karbon atomu ve iki hidrojen atomundan etinin bağlayıcı moleküler orbitallerinin oluşması. (Karşıtbağlayıcı orbitaller oluşmakla birlikte, basitliği sağlamak için burada gösterilmemiştir.)



Etin



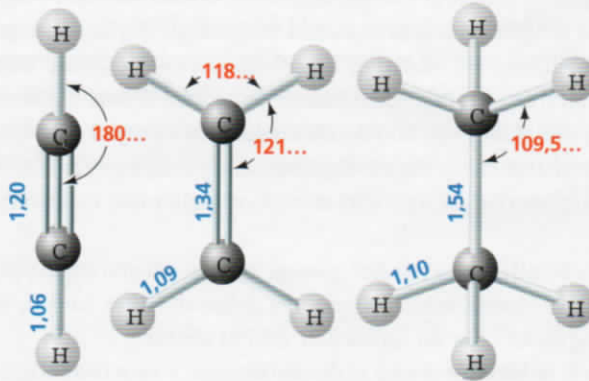
Şekil 1.29 (a) Etindeki iki π bağı oluşturan iki çift p orbitalini şematik olarak açıklayan ve sigma bağ iskeletini gösteren etinin (asetilen) yapısı. (b) Etinin hesaplanmış π moleküler orbitallerini gösteren yapısı. Her bir π bağı için bir çift olacak şekilde, iki çift π moleküler orbital lobu vardır. Her π bağındaki kırmızı ve mavi loplar zıt faz işaretlerini gösterir. Etinin hidrojen atomları (beyaz küreler) yapının iki ucunda görülmektedir (karbon atomları moleküler orbitaller tarafından gizlenmiştir). (c) Bu yapıda file şeklinde gösterilen yüzey, etindeki elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık sınırı göstermektedir. Tüm elektron yoğunluğunun (π bağı elektronlarının değil) hidrojen atomlarının ötesine uzandığına dikkat ediniz.



Moleküler modeller

1.14A Etin, Eten ve Etanın Bağ Uzunlukları

Karbon–karbon üçlü bağı, karbon–karbon ikili bağından kısadır. Karbon–karbon ikili bağı ise karbon–karbon birli bağından kısadır. Etinin karbon–hidrojen bağları, eteninkinden kısadır. Etenin karbon–hidrojen bağları ise etaninkinden kısadır. Bunu şu genel kuralla açıklıyoruz: *s karakteri büyük olan karbon orbitallerinin C—H bağları daha kısadır.* Etinin sp orbitalleri %50 s (ve %50 p) karakterindedir ve en kısa C—H bağlarını oluştururlar. Etenin sp^2 orbitalleri %25 s (ve %75 p) karakterindedir ve en uzun C—H bağlarını oluştururlar. Etin, eten ve etanın bağ uzunlukları ve açılarındaki farklılıklar Şekil 1.30’da özetlenmiştir.



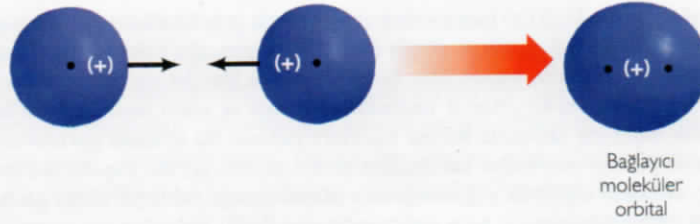
Şekil 1.30 Etin, eten ve etanın bağ uzunlukları ve bağ açıları.

1.15 KÜANTUM MEKANİĞİNDEN ÇIKAN ÖNEMLİ KAVRAMLARIN BİR ÖZETİ

1. **Atomik orbital (AO)** tek bir atomun çekirdeği etrafındaki uzayda, elektronun bulunma olasılığının yüksek olduğu bir bölgeye karşılık gelir. s Orbitalleri denenen atomik orbitaller küreseldir, p orbitalleri denenenler ise yaklaşık tanjant küresel şekildedir. Orbitaller spinleri eşleşmiş en çok iki elektron bulundurabilirler. Orbitaller bir dal-

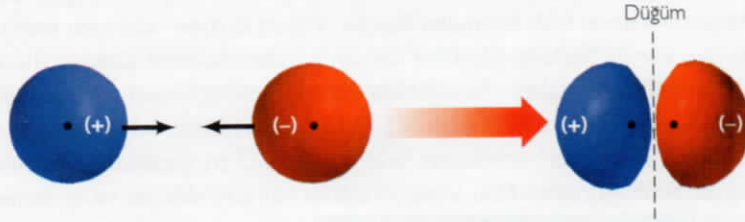
ga fonksiyonu, ψ ile tanımlanırlar ve her bir orbitalin kendine özgü bir enerjisi vardır. Bir orbitalin faz işaretleri (+) ya da (-) olabilir.

2. Atomik orbitaller örtüştüğünde **moleküler orbitalleri (MO'leri)** oluştururlar. Moleküler orbitaller iki (ya da fazla) çekirdeği kapsayan uzayda elektronların bulunabileceği bölgelerdir. Atomik orbitallerde olduğu gibi, moleküler orbitaller de spinleri eşleşmiş iki elektron bulundurabilirler.
3. Aynı faz işaretli atomik orbitaller etkileştiğinde **bir bağlayıcı moleküler orbital** oluşur:



Bir bağlayıcı moleküler orbitalin elektron bulunma yoğunluğu iki çekirdek arasındaki uzay bölgesinde fazladır. Bu bölgedeki negatif elektronlar pozitif çekirdekleri birarada tutarlar.

4. Zıt faz işaretli orbitaller örtüştüğünde bir **karşıtbağlayıcı moleküler orbital** oluşur:



Bir karşıtbağlayıcı orbitalin enerjisi bağlayıcı orbitalinkinden yüksektir. Çekirdekler arasındaki bölgede elektron bulunma yoğunluğu düşüktür ve $\psi = 0$ olan bölgede bir **düğüm** içerir. Bu nedenle, karşıtbağlayıcı orbitallerde elektron bulunması çekirdekleri birarada tutmaz. Çekirdekler arası itme onları birbirinden uzaklaştırır.

5. Bağlayıcı bir moleküler orbitaldeki **elektronların enerjisi** ayrı ayrı atomik orbitallerdeki elektronların enerjisinden düşüktür. Karşıtbağlayıcı bir moleküler orbitaldeki elektronların enerjisi ise ayrı ayrı atomik orbitallerdeki elektronların enerjisinden yüksektir.
6. **Moleküler orbitallerin sayısı** her zaman, bunları oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. İki atomik orbitalin biraraya gelmesiyle her zaman, biri bağlayıcı biri de karşıtbağlayıcı olan iki moleküler orbital oluşur.
7. **Melez atomik orbitaller**, farklı türlerde (örneğin s ve p orbitalleri) ancak aynı atoma ait olan orbitallerin dalga fonksiyonlarının biraraya gelmesi (melezleşmesi) yoluyla elde edilirler.
8. Üç p orbitali ile bir s orbitalinin melezleşmesi dört **sp^3 orbitali** oluşturur. Bu dört sp^3 orbitalinin eksenleri atomun merkez olduğu düzgün dörtyüzlünün köşelerine yönelmiştir. Metandaki karbon sp^3 melezleşmiştir ve **düzgün dörtyüzlü** yapıdadır.
9. İki p orbitali ile bir s orbitalinin melezleşmesi üç **sp^2 orbitali** oluşturur. Bu üç sp^2 orbitalinin eksenleri atomun merkez olduğu eşkenar üçgenin köşelerine yönelmiştir. Etendeki karbon atomu sp^2 melezleşmiştir ve **üçgen düzlemsel** yapıdadır.



Şekil 1.11 sp^3 , sp^2 ve sp melez orbital geometri-
lerinin bir özeti.

10. Bir p orbitali ile bir s orbitalinin melezleşmesi iki sp orbitali oluşturur. sp Melezleşmiş atomlarda bu iki sp orbitalinin eksenleri zıt yönlerde doğrudur (180° 'lik bir açıyla). Etinin karbon atomları sp melezleşmiştir ve etin **doğrusal** bir moleküldür.
11. **Sigma bağı** (bir tür birli bağ), bağ eksenini boyunca bakıldığında halkasal simetrik elektron yoğunluğu olan bir bağıdır. Genellikle, organik moleküllerin iskeletleri sigma bağıyla bağlı atomlarla oluşturulur.
12. İkili ve üçlü bağlardan bir kısmını oluşturan **pi bağı**nda, iki komşu ve paralel p orbitalinin elektron yoğunlukları bir bağlayıcı pi moleküler orbitali oluşturmak için yanyana örtüşür.

1.16 MOLEKÜLER GEOMETRİ: DEĞERLİK KABUĞU ELEKTRON ÇİFTİ İTMESİ (VSEPR) MODELİ

Moleküllerin geometrilerini, kuantum mekaniğinden çıkan kuramlara dayanarak açıkladık. Moleküllerdeki ve iyonlardaki atomların sıralanmasını, **değerlik kabuğu elektron çifti itmesi (VSEPR) kuramı** adı verilen bir kurama dayanarak da açıklayabiliriz. Alt-bölüm 1.16A-E'de bulunan aşağıdaki örnekleri göz önüne alalım.

VSEPR kuramını aşağıdaki şekilde uyguluyoruz:

1. Merkez atomu iki ya da fazla atom veya gruba kovalent bağla bağlı olan molekülleri (ya da iyonları) ele alıyoruz.
2. Merkez atomunun bütün değerlik elektron çiftlerini, yani hem kovalent bağlarda **ortaklaşım bağı** hem de **ortaklaşımamış veya bağlayıcı olmayan çiftleri** göz önüne alıyoruz.
3. Elektron çiftlerinin birbirini itmesi nedeniyle, değerlik kabuğunun elektron çiftleri birbirlerinden olabildiğince uzakta dururlar. Bağlayıcı olmayan çiftler arasındaki itme, genellikle bağlayıcı çiftler arasındakinden daha fazladır.
4. Moleküllerin **geometrisine** bağlayıcı olan ve olmayan bütün elektron çiftlerini göz önüne alarak ulaşıyoruz. Buna karşılık, molekül ya da iyonun **şeklini** elektron çiftlerinin yerlerine göre değil, çekirdeklerin (ya da atomların) yerlerine göre belirleriz.

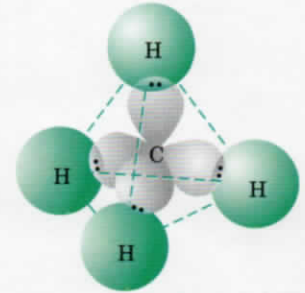
1.16A Metan

Metanın değerlik kabuğu dört çift bağlayıcı elektron içerir. Sadece düzgün dörtyüzlü yönelme bu dört çift elektron arasında olabilecek en büyük uzaklığı sağlar (Şekil 1.31). Farklı herhangi bir, örneğin kare düzlemsel, yönelme elektron çiftlerinin birbirlerine yakın olmasına yol açar.

Bu nedenle metan örneğinde, van't Hoff ve Le Bel tarafından öne sürülen modelle VSEPR modeli uyum göstermektedir (Alt-bölüm 1.3B): Metan molekülü düzgün dörtyüzlü yapıdadır.



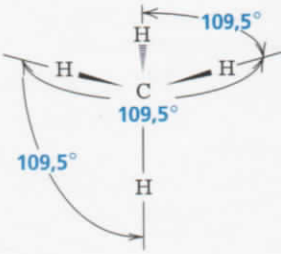
Yaklaşık olarak moleküler geometrinin tahmin edilmesinde VSEPR modeli yararlıdır.



Şekil 1.31 Metan için düzgün dörtyüzlü yapı, bağlayıcı dört elektron çifti arasında en büyük uzaklığı sağlar.

Metan için van't Hoff ve Le Bel'in düzgün dörtyüzlü yapı önermelerinin nedenlerinden biri, süstitüe metanların mümkün olabilecek izomer sayılarına dayanmaktaydı. Örneğin, CH_2Cl_2 formülünde sadece bir tane bileşik gözlenmiştir (izomerleri yoktur). Kare düzlemsel yapıyı ve düzgün dörtyüzlü yapıyı CH_2Cl_2 için göz önüne alarak bu gözlemin düzgün dörtyüzlü yapıyı nasıl desteklediğini açıklayınız.

Problem 1.7



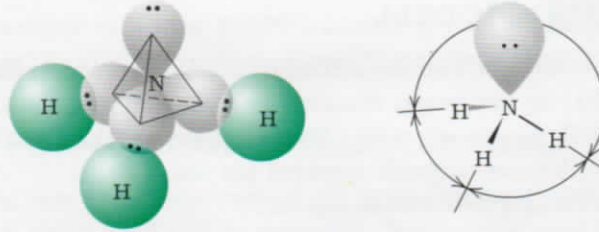
Şekil 1.32 Metanın bağ açıları $109,5^\circ$ 'dir.

Düzgün dörtyüzlü yapıdaki herhangi bir atomun bağ açıları $109,5^\circ$ 'dir. Bu açılara bir örnek olarak metan Şekil 1.32'de gösterilmiştir.

1.16B Amonyak

Amonyak molekülünün (NH_3) şekli **üçgen piramittir**. Amonyakta üç çift bağlayıcı elektron, bir de bağlayıcı olmayan çift vardır. Amonyak molekülünün bağ açıları, düzgün dörtyüzlü bağ açısına ($109,5^\circ$) çok yakın bir değer olan 107° 'dir. Amonyakın elektron çiftleri için, bağlayıcı olmayan çifti bir köşeye yerleştirerek genel bir düzgün dörtyüzlü yapısı yazabiliriz (Şekil 1.33). Elektron çiftlerinin *düzgün dörtyüzlü düzeni*, dört atomun üçgen piramit yapısını da açıklar. Bağlayıcı olmayan çiftlerin bağlayıcı çiftlerden daha fazla hacim işgal etmeleri nedeniyle bağ açıları 107° 'dir ($109,5^\circ$ değil).

Şekil 1.33 Bağlayıcı olmayan elektron çifti bir köşeye yerleştirildiğinde amonyak molekülünde elektron çiftlerinin düzgün dörtyüzlü düzeni oluşur.

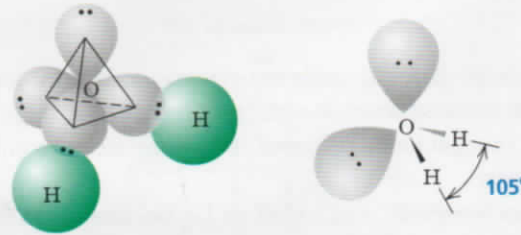


1.16C Su

Su molekülünün *açısıl* ya da *bükülmüş* bir şekli vardır. Su molekülünün $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ bağ açıları metanın bağ açıları olan $109,5^\circ$ 'ye çok yakın bir değer olan 105° 'dir.

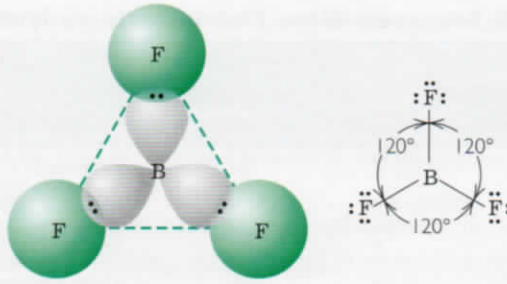
İki bağlayıcı elektron çiftini ve iki bağlayıcı olmayan elektron çiftini bir dörtyüzlünün köşelerine yerleştirirsek, su molekülünün elektron çiftleri için genel bir düzgün dörtyüzlü yapısı yazabiliriz. Böyle bir yapı Şekil 1.34'te gösterilmiştir. Elektron çiftlerinin *düzgün dörtyüzlü düzeni* üç atomun *açısıl yapısını* da açıklar. Bağlayıcı olmayan çiftlerin bağlayıcı çiftlerden daha büyük olması nedeniyle bağ açısı $109,5^\circ$ 'den küçüktür ve yapı tam bir düzgün dörtyüzlü değildir.

Şekil 1.34 Bağlayıcı olmayan elektron çiftleri köşelere yerleştirildiğinde su molekülünde elektron çiftlerinin yaklaşık düzgün dörtyüzlü düzeni oluşur. Bu düzen H_2O molekülünün açısıl şeklini de açıklar.



1.16D Bor Triflorür

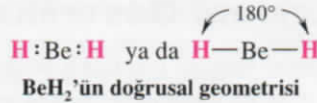
Grup 3A elementlerinden biri olan borun sadece üç dış kabuk elektronu vardır. Bor triflorür (BF_3) bileşiğinde bu üç elektron, üç flor atomuyla ortaklaşmıştır. Bu nedenle BF_3 'teki bor atomu etrafında sadece altı elektron (üç bağlayıcı çift) vardır. Bu üç bağlayıcı çiftin bir eşkenar üçgenin köşelerinde bulunduğu durum birbirlerinden en uzak oldukları durumdur. Bunun sonucunda bor triflorür molekülünde üç flor atomu bir eşkenar üçgenin köşelerinde bulunur (Şekil 1.34). Bor triflorür *üçgen düzlemsel yapıdadır*. Bağ açıları 120° 'dir.



Şekil 1.35 Bor triflorürün üçgen şeklindeki (üçgen düzlemsel) yapısı üç bağlayıcı çifti arasında en büyük uzaklığı sağlar.

1.16E Berilyum Hidrür

Beliryum hidrürün (BeH_2) merkezi berilyum atomu etrafında sadece iki elektron çifti vardır. Her iki elektron çifti de bağlayıcı çiftlerdir. Aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi, bu iki çift merkezi atomun zıt yönlerinde olduklarında birbirlerinden en uzak konumda bulunurlar. Elektron çiftlerinin bu düzeni, BeH_2 molekülünde, doğrusal geometri oluşturur ve bağ açısı 180° 'dir.



VSEPR kuramını kullanarak aşağıdaki moleküllerin ve iyonların geometrilerini tahmin ediniz:

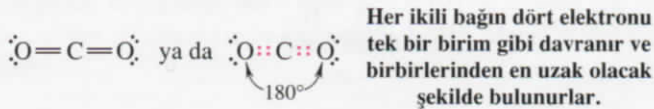
- (a) BH_4^- (c) NH_4^+ (e) BH_3 (g) SiF_4
 (b) BeF_2 (d) H_2S (f) CF_4 (h) $:\text{CCl}_3^-$

Problem 1.8

1.16F Karbon Dioksit

VSEPR yöntemi çoklu bağlar içeren moleküllerin şekillerinin tahmin edilmesinde de kullanılabilir. Bunun için *bir çoklu bağın bütün elektronlarının tek bir birimmiş gibi davrandığını* ve dolayısıyla, çoklu bağla bağlı iki atomun arasındaki uzay bölgesinde bulunduğunu varsayacağız.

Bu varsayımımızı karbon dioksit (CO_2) molekülünün yapısında gösterebiliriz. Karbon dioksitin merkezi karbon atomu her bir oksijen atomuna ikili bağla bağlanmıştır. Karbon dioksit doğrusal yapıdadır ve bağ açısı 180° 'dir.



Her ikili bağın dört elektronu tek bir birim gibi davranır ve birbirlerinden en uzak olacak şekilde bulunurlar.

Böyle bir yapı dörder bağlayıcı elektrondan oluşan iki grup arasındaki uzaklığın en büyük olmasını sağlar. (Oksijen atomunun bağlayıcı olmayan çiftlerinin bu yapı üzerinde etkisi yoktur.)

Bağ açılarını tahmin ediniz: (a) $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ (b) $\text{CH}_3\equiv\text{CCH}_3$ (c) $\text{HC}\equiv\text{N}$.

Problem 1.9

Çizelge 1.4 VSEPR Kuramına Göre Moleküllerin ve İyonların Şekilleri

| Merkez Atomundaki Elektron çifti sayısı | | | Merkez Atomunun Melezleşme Hali | Molekül ya da iyonun şekli ^a | Örnekler |
|---|-------------------|--------|---------------------------------|---|-------------------|
| Bağlayıcı | Bağlayıcı olmayan | Toplam | | | |
| 2 | 0 | 2 | sp^2 | Doğrusal | BeH_2 |
| 3 | 0 | 3 | sp^2 | Üçgen düzlemsel | BF_3 , CH_3^+ |
| 4 | 0 | 4 | sp^3 | Düzgün dörtyüzlü | CH_4 , NH_4^+ |
| 3 | 1 | 4 | $\sim sp^3$ | Üçgen piramit | NH_3 , CH_3^- |
| 2 | 2 | 4 | $\sim sp^3$ | Açısal | H_2O |

^a Atomların yerlerini göz önüne alan ve bağlayıcı olmayan çiftleri hesaba katmayan şekiller.

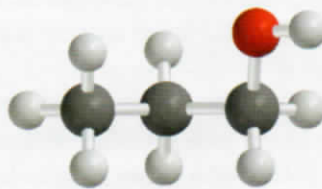
Birçok basit molekül ve iyonun VSEPR kuramına göre belirlenmiş şekilleri Çizelge 1.4'te gösterilmiştir. Bu çizelgede merkez atomunun melezleşme hali de belirtilmiştir.

1.17 YAPI FORMÜLLERİNİN GÖSTERİLMESİ

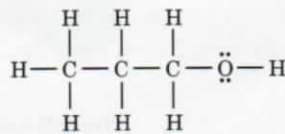
Organik kimyacılar yapı formüllerini yazmak için farklı gösterimler kullanırlar. Bunlardan en yaygın gösterim türleri Şekil 1.36'da verilmiştir. **Nokta yapısı** (sayfa 41) bütün değerlik elektronlarını gösterir, ancak bunun yazılması dikkat gerektirir ve zaman alır. Diğer gösterimler daha elverişli olduklarından daha sık kullanılır.

Formülleri yazarken ortaklaşılmamış çiftleri çoğu kez göstermeyiz. Ancak, ileride göreceğimiz gibi, ortaklaşılmamış elektron çiftlerinin katıldığı kimyasal tepkimelerde bu

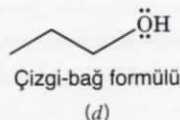
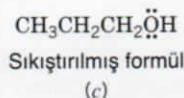
Şekil 1.36 Propil alkol için yapı formülleri.



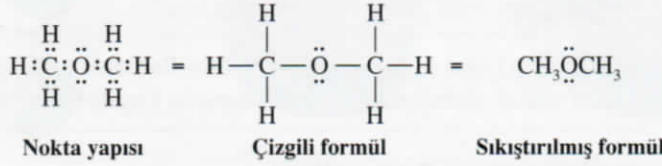
Top ve çubuk modeli
(a)



Çizgili formül
(b)

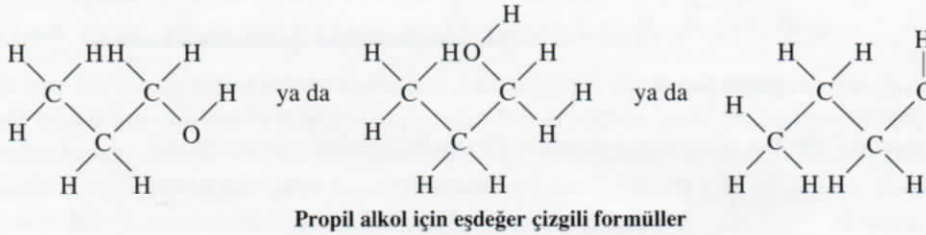


elektron çiftlerinin gösterilmesi gerekir. O nedenle, yapıları yazarken ortaklaşmamış (bağlayıcı olmayan) elektron çiftlerini gösterme alışkanlığını şimdiden kazanmanızda yarar vardır.



1.17A Çizgili Yapı Formülleri

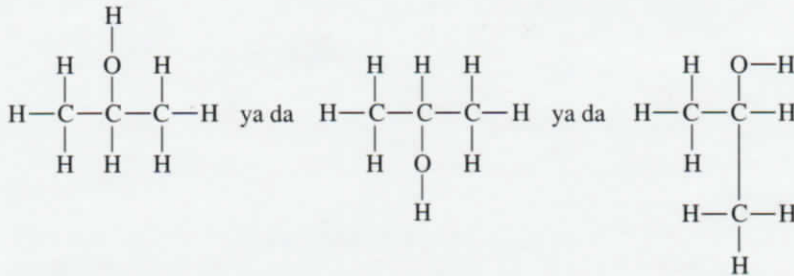
Propil alkol için Şekil 1.36a'da verilen modele baktığımızda ve onu Şekil 1.36b, c'deki çizgili ve sıkıştırılmış formüllerle karşılaştırdığımızda, formüllerdeki atomların oluşturduğu zincirin düz olduğunu görürüz. Molekülün gerçek yapısını daha iyi gösteren modelde ise atomların oluşturduğu zincir düz değildir. Şu önemli noktayı da vurgulayalım: **Birli bağlarla birbirlerine bağlı atomlar bu birli bağlar etrafında nispeten serbestçe dönebilirler.** (Bu konuyu Altbölüm 1.12B'de kısaca incelemiştik.) Propil alkolde bu serbest dönüş sonucunda atomların oluşturduğu zincir aşağıda gösterilen farklı şekillerde bulunabilir:



Yukarıdaki çizgili yapıların hepsi eşdeğerdir ve hepsi de propil alkolün formülleridir. (Bu formüllerde bağ açılarının 109,5° değil 90° olarak gösterildiğine dikkat ediniz. Bu yaklaşım iki boyutlu gösterimde kolaylık sağlar.)

Yazdığımız bu yapı formülleri, moleküllerin gerçek şekillerini gösteren formüller olmayıp sadece atomların birbirlerine bağlanma sırasını belirten formüllerdir. Bunlar atomların **bağlanma sıralanmasını** gösterirler. *Yapı izomerlerinin (Altbölüm 1.3A) bağlanma sıralanması farklıdır ve bu nedenle de farklı yapı formülleriyle gösterilmeleri gerekir.*

Formülünü farklı yollarla yazabileceğimiz izopropil alkol adlı bileşiği göz önüne alalım:



Aynı molekül formülüne (C₃H₈O) sahip olduğu halde, atomları birbirlerine farklı şekilde bağlandığı için izopropil alkol propil alkolün bir yapı izomeridir (Altbölüm 1.3A). İzopropil alkolde OH grubu merkezdeki karbona bağlanmıştır. Propil alkolde ise uçtaki karbona bağlanmıştır.



Formüllerin aynı sıralamaya sahip bir grup yapı formülü mü yoksa yapı izomerleri mi olduğunu anlayabilmeniz önemlidir.

Bir hatırlatma: Size sık sık sorulan alıştırmalarda, verilen molekül formülüne sahip bütün izomerler için yapı formüllerini yazınız. Bu son gösterdiğimiz türden formülleri yanlışlıkla farklı yapı izomerlerinin formülleri olarak düşünüp birçok eşdeğer formül yazma hatasına düşmeyiniz.

Problem 1.10

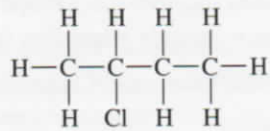
➤ Molekül formülü C_3H_8O olan üç yapı izomeri vardır. Bunlardan ikisini propil alkol ve izopropil alkol olarak görmüştük. Üçüncü izomerin çizgili formülünü yazınız.



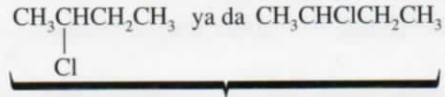
Sıkıştırılmış yapı formüllerinin doğru kullanılması organik kimyada temel bir araçtır.

1.17B Sıkıştırılmış Yapı Formülleri

Sıkıştırılmış yapı formüllerini yazmak çizgili formülleri yazmaktan daha kolaydır. Bu formülleri yeterince öğrendiğimizde, bunların çizgili yapıların içerdiği bütün bilgileri içerdiklerini göreceğiz. Sıkıştırılmış formüllerde bir karbon atomuna bağlı bütün hidrojenler bu karbon atomundan sonra hemen yanına yazılır. Tamamı sıkıştırılmış formüllerde, karbona bağlı atomların hepsi karbondan hemen sonra hidrojenle başlanarak yanyana yazılır. Örneğin;

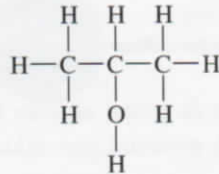


Çizgili formül

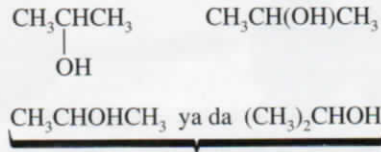


Sıkıştırılmış formüller

İzopropil alkolün sıkıştırılmış formülü dört farklı şekilde yazılabilir:



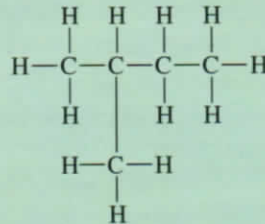
Çizgili formül



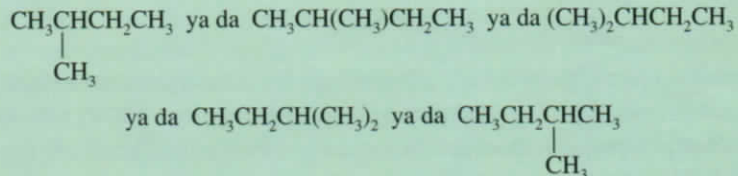
Sıkıştırılmış formüller

➤ Örnek Problem

Aşağıdaki bileşik için sıkıştırılmış bir yapı formülü yazınız:

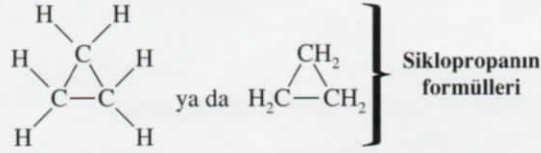


Cevap



1.17C Halkalı Moleküller

Organik bileşiklerin karbon atomları sadece zincir halinde sıralanmazlar, halkalı yapıda da olabilirler. Siklopropan denen bileşiğin karbon atomları üç üyeli bir halka halindedir.

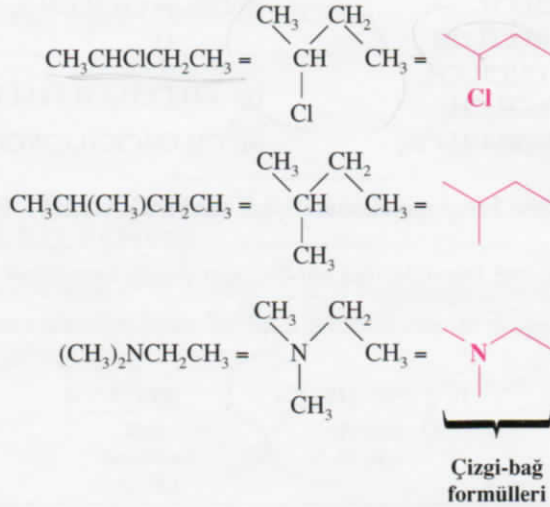


1.17D Çizgi-Bağ Formülleri

Çoğu organik kimyacı yapı formüllerini göstermek için **çizgi-bağ formülü** denen oldukça basit bir formül kullanır. Çizgi-bağ gösterimi sadece karbon iskeletini gösterdiği için yazımı hepsinden kolaydır. Karbon atomlarının değerliklerini tamamlamak için gerekli hidrojen atomları var olmasına rağmen bunları yazmayız. Diğer atomlar (örneğin O, Cl, N) *yazılır*. İki ya da daha çok çizginin bulunduğu yerler ve çizgilerin uçları, başka atom yazılmadıkça karbon atomunu gösterir.

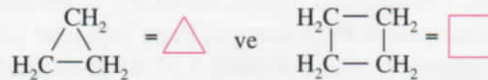


Organik molekülleri daha çok tanıdıkça, çizgi-bağ formüllerinin yapıları göstermekte çok yararlı olduğunu göreceksiniz.

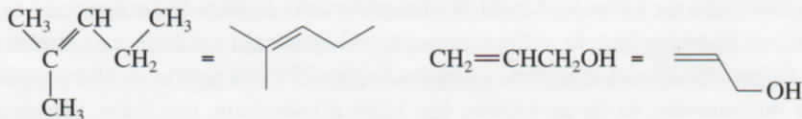


Çizgi-bağ formülleri

Çizgi-bağ formülleri çoğunlukla halkalı bileşikler için kullanılır:

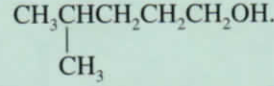


Çizgi-bağ formüllerinde çoklu bağlar da gösterilir. Örneğin:



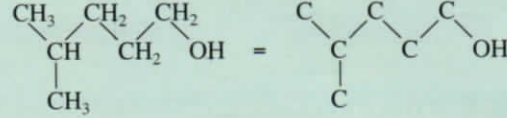
➤ Örnek Problem

Aşağıdaki bileşik için çizgi-bağlı bir yapı formülü yazınız:



Cevap

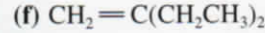
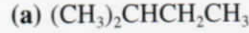
İlk olarak OH grubunu da içeren karbon iskeletini aşağıdaki gibi belirleriz:



Çizgi-bağ formülü şöyledir:

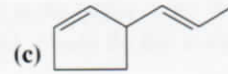
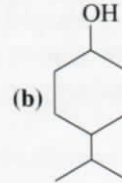
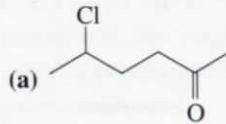


Problem 1.11 ➤ Aşağıdaki sıkıştırılmış yapı formüllerinin karbon iskeletlerini belirleyiniz ve her birinin çizgi-bağ formülünü yazınız.



Problem 1.12 ➤ Problem 1.11'deki hangi moleküllerin yapı izomerleri vardır?

Problem 1.13 ➤ Aşağıdaki çizgi-bağ formüllerinin her biri için çizgili formülünü yazınız:

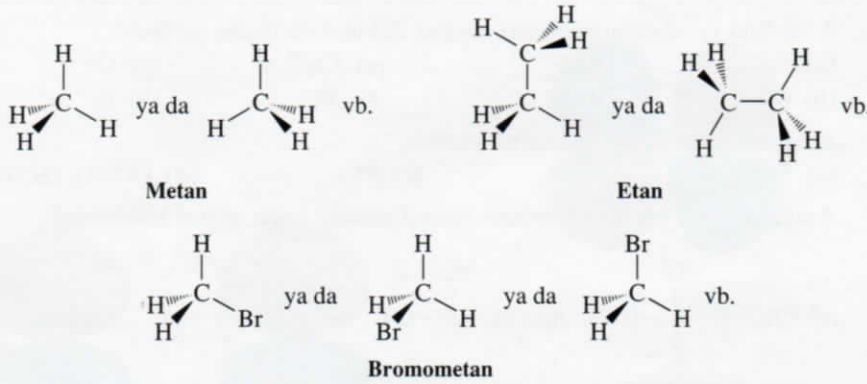


1.17E Üç Boyutlu Formüller

Buraya kadar gösterilen formüllerden hiçbiri, moleküldeki atomların uzayda nasıl yö-neldikleri konusunda bize yeterli bilgi vermez. Bunu sağlayan çok çeşitli gösterimler vardır. Bizim kullanacağımız formül tipi Şekil 1.37'de gösterilmiştir. Bu gösterimde, kâğıt düzleminde bize doğru olan bağlar bir kama \blacktriangleleft ile, düzlemin arkasına doğru olanlar bir kesikli kama \cdots ile belirtilir. Düzgün dörtyüzlü atomlar için kâğıt düzleminde olan iki bağı aralarında yaklaşık 109° olacak şekilde çizdiğimizize, üç boyutluluğu sağlamak için de kama ve kesikli kama şeklindeki bağları kâğıt üzerinde birbirine yakın olarak (örneğin öndeki atomun arkadakini kapatacağı şekilde) çizdiğimizize dikkat ediniz. Üçgen düzlemsel atomları, ya bütün bağlar 120° 'lik açıyla ayrılmış şekilde aynı kâğıt düzleminde, ya da üç bağdan biri kâğıt düzleminde, biri önde, biri de arkada



Kama ve kesikli kama for-mülleri üç boyutu çok açık biçimde göstermek için bir araçtır.



Şekil 1.37 Kama-kesikli kama-çizgi formüllerinin kullanıldığı üç boyutlu formüller.

olacak (Şekil 1.19'da olduğu gibi) şekilde gösterebiliriz. Doğrusal bağlı geometrili atomları göstermenin en iyi yolu, bütün bağları kâğıt düzleminde çizmektir. Genel olarak, üç boyutlu formülleri, molekülün şekli hakkında bilgiye gereksinim olduğunda kullanırız.

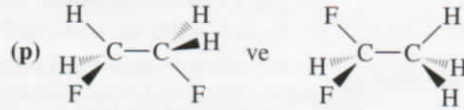
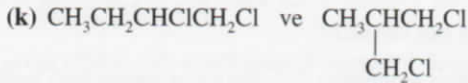
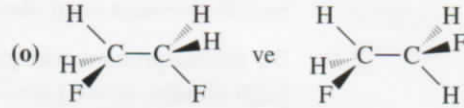
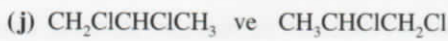
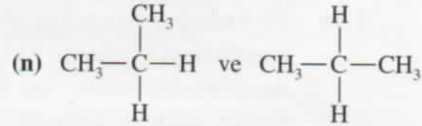
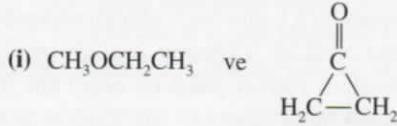
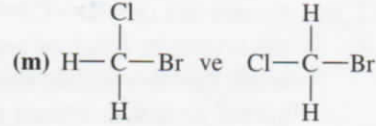
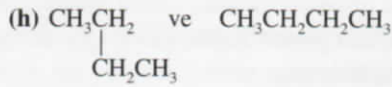
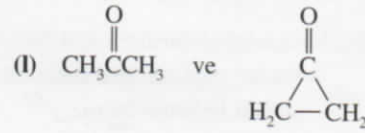
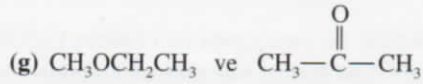
Aşağıdaki bileşiklerden her birini gösteren üç boyutlu (kama-kesikli kama-çizgi) formülleri yazınız: (a) CH_3Cl , (b) CH_2Cl_2 , (c) CH_2BrCl (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

Problem 1.14

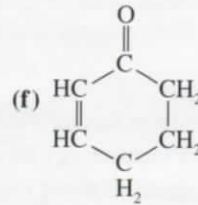
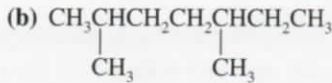
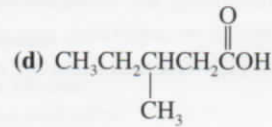
Anahtar Terimler ve Kavramlar

Yapı formülleri
 İzomerler
 Yapı izomerleri
 Bağlanma sıralanması
 Elektronegatiflik
 İyonik bağlar
 Kovalent bağlar
 Birli bağlar
 İkili bağlar
 Üçlü bağlar
 Lewis yapıları
 Formal yük
 Çizgili yapı formülleri
 Sıkıştırılmış yapı formülleri
 Çizgi-bağ formülleri
 Stereoizomerler
 Rezonans yapıları
 Dalga (ψ) fonksiyonu
 Elektron olasılık yoğunluğu
 Orbital
 Atomik orbitaller
 Melez atomik orbitaller
 Moleküler orbitaller
 Elektron yoğunluğu yüzeyleri
 Elektrostatik potansiyel haritaları
 VSEPR modeli

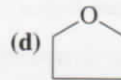
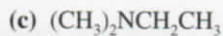
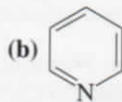
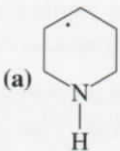
Altbölümler 1.3A ve 1.17
 Altbölüm 1.3A
 Altbölüm 1.3A
 Altbölümler 1.3A ve 1.17A
 Altbölüm 1.4A
 Altbölüm 1.4A
 Altbölüm 1.4B
 Altbölümler 1.3 ve 1.12
 Altbölümler 1.3 ve 1.13
 Altbölümler 1.3 ve 1.14
 Altbölüm 1.5
 Altbölümler 1.3 ve 1.7
 Altbölüm 1.17A
 Altbölüm 1.17B
 Altbölüm 1.17D
 Altbölüm 1.13B
 Altbölüm 1.8
 Altbölüm 1.9
 Altbölüm 1.10
 Altbölüm 1.10
 Altbölümler 1.10 ve 1.15
 Altbölümler 1.12 ve 1.15
 Altbölümler 1.11 ve 1.15
 Altbölüm 1.12B
 Altbölüm 1.8
 Altbölüm 1.16



1.21 Aşağıdakilerden her birini çizgi-bağ formüllerini kullanarak yeniden yazınız:

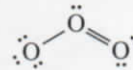


1.22 Aşağıdakilerin her biri için ortaklaşılma elektron çiftlerini gösteren bir çizgili formül yazınız:



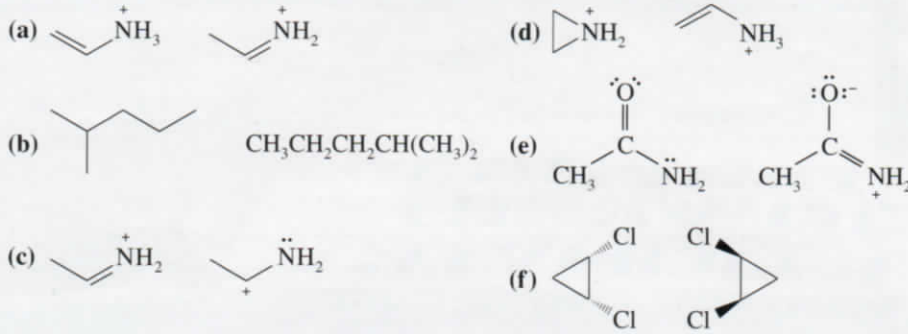
1.23 Molekül formülü C_4H_8 olan bütün yapı izomerleri için yapı formüllerini istediğiniz şekilde yazınız.

- 1.24** Molekül formülü CH_3NO_2 olan bileşiğin en az üç yapı izomerinin yapı formüllerini yazınız. (Bu soruyu cevaplandırırken formal yük taşıyan atomların bu yüklerini belirtmelisiniz.)
- * 1.25** Siyanik asit ($\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$) ve izosiyanik asit ($\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), elektronları farklı yerlerde bulunan, ancak yapıları rezonans yapıları temsil etmeyen bileşiklerdir. (a) Açıklayınız. (b) Siyanik asitten proton kaybı, izosiyanik asitten proton kaybıyla aynı anyonu oluşturur. Açıklayınız.
- 1.26** Bir karbon atomunun üç hidrojen atomuna birli bağla bağlı olduğu ve karbon atomunun başka değerlik elektronunun bulunmadığı kimyasal yapıları (molekül ya da iyon) düşününüz. (a) Karbon atomunun formal yükü ne olur? (b) Yapının toplam yükü ne kadardır? (c) Bu yapının şekli nasıldır? (d) Karbon atomunun melezleşmesinin nasıl olmasını beklersiniz?
- 1.27** Bir önceki problemdeki gibi karbon atomunun üç hidrojen atomuna birli bağla bağlı olduğu, ancak karbon atomunun ortaklaşmamış elektron çifti içerdiği bir yapıyı gözönüne alınız. (a) Karbon atomunun formal yükü ne olur? (b) Yapının toplam yükü ne kadardır? (c) Bu yapının şekli nasıldır? (d) Karbon atomunun melezleşmesinin nasıl olmasını beklersiniz?
- 1.28** Önceki problemlerdeki gibi karbon atomunun üç hidrojen atomuna birli bağla bağlı olduğu, ancak karbon atomunun eşleşmemiş bir elektronunun bulunduğu bir yapıyı gözönüne alınız. (a) Karbon atomunun formal yükü ne olur? (b) Yapının toplam yükü ne kadardır? (c) Bu yapının şekli üçgen düzlemsel olduğuna göre karbon atomunun melezleşmesinin nasıl olmasını beklersiniz?
- 1.29** Ozon (O_3) atmosferin üst tabakalarında bulunur ve orada yüksek enerjili ultraviyole (UV) ışınlarını soğurarak yeryüzünü koruyucu bir ekran görevi görür (bkz. Altbölüm 10.11E). Ozonun olası bir rezonans yapısı aşağıdadır:



- (a) Bu yapıdaki atomların formal yüklerini belirleyiniz. (b) Ozon için eşdeğer bir rezonans yapısı daha yazınız. (c) Bu rezonans yapılarına göre, ozonun iki oksijen-oksijen bağının uzunluklarının nasıl olacağını beklersiniz? (d) Yukarıdaki yapı ve sizin yazdığınız yapı ozon molekülü için açılı bir şekil öngörmektedir. Bu şekil VSEPR kuramıyla uyumlu mudur? Cevabınızı açıklayınız.
- 1.30** Azür (N_3^-), iyonunun rezonans yapılarını yazınız. Bu rezonans yapılarının azür iyonundaki bağların aynı uzunlukta olduğunu nasıl gösterdiğini açıklayınız.
- 1.31** Belirtilen türlerdeki yapı formüllerini yazınız: (a) Formülü $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ olan yedi yapı izomeri için çizgi-bağ formülleri. (b) Formülü $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ olan iki yapı izomeri için sıkıştırılmış yapı formülleri. (c) Formülü $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ olan iki yapı izomeri için sıkıştırılmış yapı formülleri. (d) Formülü C_5H_{12} olan yedi yapı izomeri için çizgi-bağ formülleri.

*1.32 Aşağıdaki çiftler arasındaki ilişki nedir? Yani bunlar yapı izomerleri midir, aynı bileşikler midir ya da başka bir şey midir?



*1.33 Bölüm 15'te derişik nitrik ve sülfürik asit karıştırıldığında nitronyum iyonunun (NO_2^+) nasıl oluştuğunu göreceğiz. (a) Nitronyum iyonu için bir Lewis yapısı yazınız. (b) VSEPR kuramı NO_2^+ iyonu için hangi geometriyi öngörür? (c) NO_2^+ ile aynı sayıda elektron içeren bir yapı yazınız.

*1.34 Aşağıda verilen atom gruplarından oluşabilecek olası yapı izomerlerinin ya da iyonların çizgi-bağ formüllerini yazınız. Bütün ortaklaşılmamış elektron çiftlerini ve varsa formal yükleri gösteriniz.

| Grup | C atomları | H atomları | Diğerleri |
|------|------------|------------|--|
| A | 3 | 6 | 2 Br atomu |
| B | 3 | 9 | 1 N atomu ve 1 O atomu (aynı C'da değil) |
| C | 3 | 4 | 1 O atomu |
| D | 2 | 7 | 1 N atomu ve 1 proton |
| E | 3 | 7 | 1 fazla elektron |

Aşağıda sıkıştırılmış molekül formülü verilen bileşiği göz önüne alınız.

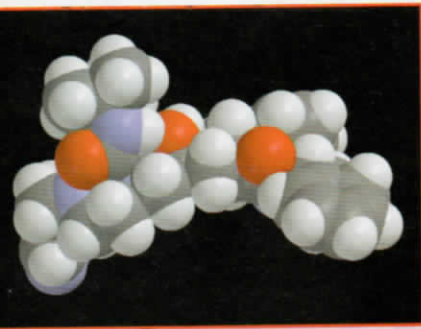


1. Bileşik için çizgili yapı formülünü tam olarak yazınız.
2. Çizgili yapı formülü üzerinde bağlayıcı olmayan bütün elektron çiftlerini gösteriniz.
3. Molekülde bulunabilecek formal yükleri belirtiniz.
4. Her bir karbon ve oksijen atomunun melezleşmesini belirtiniz.
5. Bileşik için yaklaşık bağ açılarını en iyi şekilde gösteren bir üç boyutlu gösterim çiziniz. Kâğıt düzlemindeki bağları normal çizgiyle, kâğıdın önündeki bağları koyu kamayla, kâğıdın arkasındaki bağları da kesikli kamayla gösteriniz.
6. Üç boyutlu yapınızda bütün bağ açılarını belirtiniz.
7. Bileşik için bir çizgi bağ formülü yazınız.
8. Her ikisi de ikişer tane *sp* melezleşmemiş karbon içeren ve molekül formülleri $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ olan iki yapı öneriniz. Bu yapılardan birinin bütün karbon atomları doğrusaldır. Yukarıda 1–7 arasında istenenleri bu iki yapı için tekrarlayınız.



ÖĞRENME GRUBU PROBLEMİ

Öğretim elemanınız, bu problemlere Öğrenme Grubu olarak nasıl çalışacağınızı açıklayacaktır.



Bölüm 2

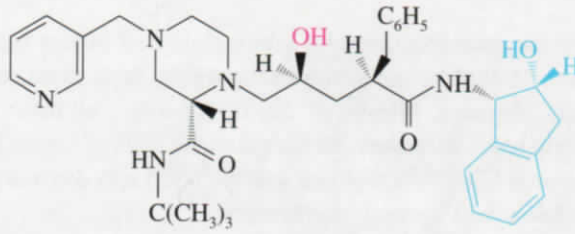


Tipik Karbon Bileşikleri: Fonksiyonel Gruplar Moleküller Arası Kuvvetler ve İnfrared (İR) Spektroskopisi

Yapı Herşeydir

Bir organik molekülün üç boyutlu yapısı ve içerdiği fonksiyonel gruplar onun biyolojik etkinliğini belirler. Örneğin, Merck ve Co. tarafından üretilen ve AIDS'e (kazanılmış bağışıklık eksikliği sendromu) karşı mücadelede yaygın olarak kullanılan Crixivan adlı ilacı göz önüne alalım.

Crixivan, HIV (insan bağışıklık eksikliği virüsü) proteaz denilen ve AIDS virüsü için gerekli olan bir enzimi (bir biyolojik katalizör) inhibe eder (etkinliğini giderir). Crixivan, penisilin gibi doğal bir ilaç değildir. Kimyacılar tarafından sentezlenmiştir. Kimyacılar, bilgisayarları ve akılcı kimyasal sentez şemalarını kullanarak, başlangıç noktası oluşturabilecek temel bir yapıya ulaşmışlardır. Sonra ilaç olarak en uygun güçteki Crixivan adlı bileşiği buluncaya kadar bu temel yapıya dayanan bir çok bileşik sentezlemişlerdir.



Crixivan (bir HIV proteaz inhibitörü)

Crixivan, HIV proteazın üç boyutlu yapısıyla oldukça özgü bir yolla etkileşmelidir. Bu etkileşime için çok önemli bir ihtiyaç Crixivanın merkezine yakın bir yerde bulunan hidroksil (OH) grubudur (burada kırmızıyla gösterilmiştir). Bu fonksiyonel grup Crixivani, alkoller denilen

ve ileride göreceğimiz bir grubun üyesi yapar. Crixivanın bu hidroksil grubu, HIV proteaz AIDS virüsünde görevini yerine getirirken oluşan gerçek bir kimyasal ara ürünü taklit eder. Enzime doğal reaktantından daha fazla ilgi duyması nedeniyle Crixivan, HIV proteaza bağlanır. Böylelikle, enzimin HIV bulaşmış hücrelerde normal olarak yaptığı ölümcül etki engellenmiş olur.

Kimyacılar Crixivan tasarlarken, sentezledikleri ve denedikleri moleküllerin bir başka özelliğini —suda çözünürlüğünü de— göz önüne almışlardır. Merck tarafından önceden sentezlenen bileşikler, vücudun sulu ortamında etkin olacak kadar çözünür değillerdi. Kimyacılar en sonunda, Crixivana suya karşı büyük ilgi kazandıran bir yan zincir (maviyle gösterilmiştir) ekleyerek bu bileşiklerin sudaki çözünürlüklerini artırmışlardır.

2.1 KARBON-KARBON KOVALENT BAĞLARI

Karbonun diğer karbon atomlarıyla kuvvetli kovalent bağlar oluşturma yeteneği, organik kimya denilen bir inceleme alanının oluşmasında karbonun en önemli —diğerlerinden daha çok— özelliğidir. Karbon atomunun, bir element olarak, canlı organizmaların çoğu moleküllerini oluşturmada da bu özelliği nedeniyle. Karbonun diğer karbon atomlarıyla dörde kadar kuvvetli bağlar oluşturmada; hidrojen, oksijen, kükürt ve azot atomlarıyla da kuvvetli bağlar oluşturmada karmaşık canlı organizmalar için gerekli çok sayıda farklı molekülün oluşmasını sağlar. Bu bölümde organik bileşiklerin, moleküllerinde bulunan bazı atom gruplarına göre nasıl sınıflandırıldıklarını göreceğiz. Organik kimyacılar bu atom gruplarına fonksiyonel gruplar derler. Bu *fonksiyonel gruplar*, sınıfının kimyasal ve fiziksel özelliklerinin çoğunu belirler.

Biz burada, bir bileşiğin moleküllerinde belirli fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını göstermede kullanılan ve infrared (kırmızı ötesi) spektroskopisi denilen bir aletli yöntemi de inceleyeceğiz.

2.2 HİDROKARBONLAR: BAŞLICA ALKANLAR, ALKENLER, ALKİNLER VE AROMATİK BİLEŞİKLER

Hidrokarbonlar, adından da anlaşıldığı gibi, molekülleri sadece karbon ve hidrojen içeren bileşiklerdir. Metan (CH_4) ve etan (C_2H_6) hidrokarbondur. Bunlar **alkanlar** olarak da bilinen ve üyelerinin karbon atomları arasında çoklu bağlar bulunmayan bir alt gruba aittirler. Moleküllerinde karbon-karbon ikili bağları bulunan hidrokarbonlara **alkenler** ve karbon-karbon üçlü bağı bulunanlara da **alkinler** denir. Altbölüm 2.2D'de tanıtacağımız ve Bölüm 14'te inceleyeceğimiz özel bir halka içeren hidrokarbonlara **aromatik hidrokarbonlar** denir.

2.1 Karbon-Karbon Kovalent Bağları

2.2 Hidrokarbonlar: Başlıca Alkanlar, Alkenler, Alkinler ve Aromatik Bileşikler

2.3 Polar Kovalent Bağlar

2.4 Polar ve Polar Olmayan Moleküller

2.5 Fonksiyonel Gruplar

2.6 Alkil Halojenürler veya Haloalkanlar

2.7 Alkoller

2.8 Eterler

2.9 Aminler

2.10 Aldehitler ve Ketonlar

2.11 Karboksilik Asitler, Amitler ve Esterler

2.12 Nitriller

2.13 Organik Bileşiklerin Önemli Sınıflarının Özeti

2.14 Fiziksel Özellikler ve Moleküler Yapı

2.15 Çekici Elektrik Kuvvetlerinin Özeti

2.16 İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi:

Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi İçin Bir Aletli Yöntem

Genel olarak söylemek gerekirse, alkanlar gibi molekülleri sadece birli bağlar içeren bileşiklere, bu karbon bileşiklerinin sahip olabileceği en fazla sayıdaki hidrojen bileşikte bulunduğu için **doymuş bileşikler** denir. Alkenler, alkinler ve aromatik hidrokarbonlar gibi çoklu bağlı bileşiklere, en fazla sayıdan daha az sayıda hidrojen içerdikleri ve uygun koşullarda hidrojenle tepkime verebildikleri için **doymamış bileşikler** denir. Bölüm 7'de bu konu daha ayrıntılı görülecektir.

2.2A Alkanlar

Alkanların başlıca kaynağı doğal gaz ve petroldür. Küçük moleküllü alkanlar (metan-dan bütana kadar) oda koşullarında gaz halindedir. Molekül kütlesi yüksek olan alkanlar genellikle petrolün damıtılmasıyla elde edilirler. En basit alkan olan metan, bu gezegenin ilk zamanlarındaki atmosferinin en önemli bileşenydi. Metan, hâlâ dünya atmosferinde çok az miktarlarda da olsa bulunur. Jüpiter, Satürn, Uranüs ve Neptün atmosferlerinin ise temel bileşenidir. Son zamanlarda, dünyadan oldukça uzaktaki (10^{16} km) yıldızlar arası uzayda Orion takım yıldızında bulunan ve radyo dalgaları yayınlayan bir uzay cisminde metan belirlenmiştir.

Dünyada metan, doğal gazın başlıca bileşenidir. Amerika Birleşik Devletleri günümüzde doğal gaz rezervlerini yüksek bir hızla tüketmektedir. Doğal gaz bileşenlerinin endüstri için önemli olması nedeniyle, alternatif kaynak olarak kömür gazlaştırma yöntemleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Bazı canlı organizmalar karbon dioksit ve hidrojenden metan üretirler. *Metanojenler* denilen bu ilkel canlılar dünyanın belki de en eski organizmalarıdır ve bunların evrimsel gelişimde ayrı bir yeri vardır. Metanojenler sadece anaerobik (oksijensiz) ortamda canlı kalabilirler. Bunlar, okyanus çukurlarında, çamurda, lağımda ve sığırların içkem-belerinde bulunurlar.

2.2B Alkenler

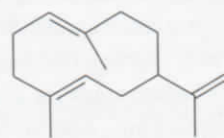
En basit iki alken olan eten ve propen Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilen en önemli endüstri kimyasalları arasındadır. Ülkenin kimya endüstrisi her yıl 13,5 milyon tondan fazla eten ve yaklaşık 7 milyon ton propen üretir. Eten birçok endüstriyel bileşiğin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu bileşiklerden bazıları etanol, etilen oksit, etanal ve polietilen polimeridir (Altbölüm 10.10). Propen, polipropilen polimeri (Altbölüm 10.10 ve Özel Konu A) üretiminde kullanılır. Diğer kullanımlarının yanında, aseton ve kümen sentezinde de (Altbölüm 21.4) propen başlangıç maddesi olarak kullanılır.

Eten doğada bir bitki hormonu olarak da bulunur. Domates ve muz gibi meyveler tarafından doğal olarak üretilir ve bu meyvelerin olgunlaşmalarını sağlar. Yeşil meyvelerin taşınması sırasında daha az zarar görmeleri nedeniyle, yeşil olarak toplanan domates ve muzların olgunlaşmasını sağlamak için eten, günümüzde ticari meyve endüstrisinde geniş çapta kullanılmaktadır.

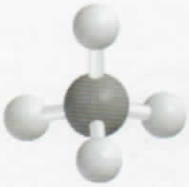
Doğal olarak oluşan birçok alken vardır. Bunlardan ikisi aşağıda verilmiştir:



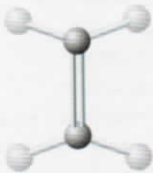
β -Pinen
(terebentinin
bir bileşeni)



Bir yaprak biti uyarı feromonu



Metan



Eten

2.2C Alkinler

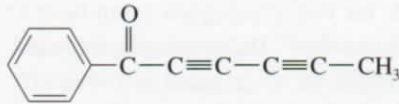
En basit alkin etindir (asetilen de denir). Alkinler doğada bulunurlar ve laboratuvarında sentezlenebilirler. Friedrich Wöhler kalsiyum karbürle suyun tepkimesiyle 1862'de etini sentezlemiştir. Bu yolla elde edilen etin, eskiden madencilerin kask lâmbalarında kullandıkları gibi, karpit lâmbalarında yakıt olarak kullanılır. Etin yüksek sıcaklıkta yandığı için kaynak alevlerinde kullanılır.

Çoklu üçlü bağları olan alkinler güneş sistemimizin dış uydularının atmosferinde bulunmaktadır. H. W. Kroto (Sussex Üniversitesi, İngiltere) siyanopoliinler denilen bileşiklerin yıldızlar arası uzayda bulunduğunu belirlemiştir. (Kroto buckminster fullereneri bulması nedeniyle 1996 Nobel kimya Ödülü'nü paylaşmıştır. Altbölüm 14.8C.)

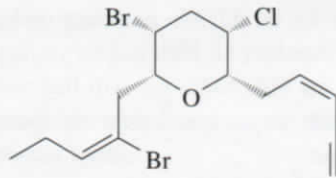
Biyosentez kökenli binlerce bileşik arasında iki alkin örneği, bir antifungal (mantarlara karşı etkili) bileşik olan kapillin ve pentobarbital metabolizmasının inhibitörü olan bir doğal deniz ürünü daktilindir. Etinil estradiol, ağızdan alınan gebelik önleyicilerde estrogen benzeri özellikleri nedeniyle kullanılan sentetik bir alkindir.



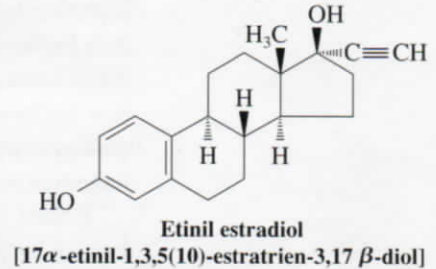
Etin



Kapillin



Daktilin

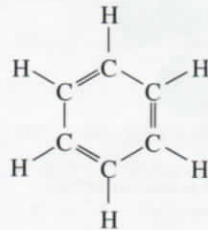


Etinil estradiol

[17 α -etinil-1,3,5(10)-estratrien-3,17 β -diol]

2.2D Benzen: Aromatik Hidrokarbonların Temsilcisi:

Aromatik hidrokarbonlar olarak bilinen doymamış halkalı hidrokarbonlar grubunu Bölüm 14'te ayrıntılı olarak inceleyeceğiz. Benzen olarak bilinen bileşik, aromatik bileşiklere en iyi örnektir. Benzen ilk defa August Kekulé (Altbölüm 1.3) tarafından önerildiği için Kekulé yapısı denilen birli ve ikili bağların birbirini izlediği altılı bir halka şeklinde gösterilir.

Benzenin
Kekulé yapısı

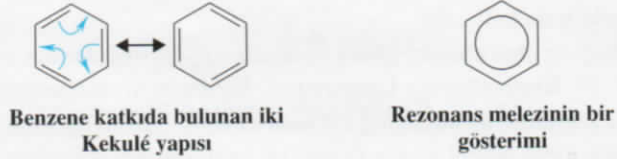
ya da

Kekulé yapısının
çizgi-bağ gösterimi

Kekulé yapısı benzen bileşikleri için sıkça kullanıldığı halde bu gösterimin yetersiz ve yanlış olduğu konusunda yeterli kanıt vardır. Örneğin, Kekulé yapısının belirttiği şekilde benzende birli ve ikili bağlar birbirini izliyorsa, halkanın karbon-karbon bağlarının uzunlukları da karbon-karbon birli ve ikili bağlarında olduğu gibi (Şekil 1.30) sırasıyla uzun ve kısa olmalıdır. Gerçekte ise benzende bütün karbon-karbon bağları aynı uzunluktadır (1,39 Å) ve karbon-karbon birli bağıyla karbon-karbon ikili bağı ara-

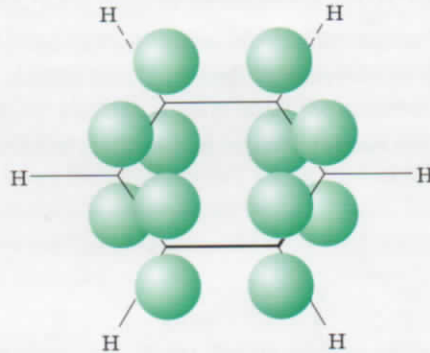
sında bir değerdedir. Bu sorunu iki ayrı yoldan açıklayabiliriz: rezonans kuramıyla ya da moleküler orbital kuramıyla.

Rezonans kuramını kullandığımızda, benzeni eşdeğer iki Kekulé yapısı halinde düşünebiliriz:



Rezonans kuramı ilkelerine dayanarak (Altbölüm 1.8), benzenin bu yapılardan her biri tarafından tek başına gösterilemeyeceğini, ancak bu *iki yapının bir melezi olarak düşünelebileceğini* anlarız. Bu melezi ortasında bir halka bulunan altıgenle gösteririz. Karşılaştığımız bütün karbon–karbon bağlarının nasıl aynı uzunlukta olduğu problemini rezonans kuramıyla çözmüş oluruz. Rezonans kuramına göre bağlar sırasıyla birli ve ikili bağlar değildir, bu ikisinin rezonans melezidir: birinci rezonans yapıdaki ikili bağ ikinci rezonans yapıdaki bir birli bağdır ya da tersi. Bundan dolayı, *bütün karbon–karbon bağlarının*, bir birli bağla bir ikili bağ arasında bir bağ uzunluğuna sahip birer ve yarımsar bağlardan oluşan *aynı bağlar* olduğunu düşünmeliyiz. Bu sonuç, gerçekten bulduğumuz sonuçtur.

Bölüm 14'te daha ayrıntılı açıklayacağımız moleküler orbital kuramına, benzen halkasının karbon atomlarının sp^2 melezleşmiş olduğunu kabul etmekle başlayacağız. Bundan dolayı, her bir karbon atomu bir lobu halka düzleminin üstünde ve diğer lobu da altında bulunan bir p orbitaline sahiptir.



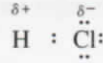
Benzende katkı sağlayan p orbitallerinin şematik bir gösterimi

Yukarıdaki p orbitalleri gösteriminde belirtilmemekle birlikte, her bir p orbitalinin halkanın üstünde ve altındaki lobu, her iki yandaki atomların p orbitalinin loblarıyla örtüşür. p Orbitallerinin bu şekilde örtüşmesi halkanın bütün karbon atomlarını kapsayan moleküler orbitalleri oluşturur. Bundan dolayı, bu p orbitallerindeki (her bir orbitalde bir tane) altı elektron halkadaki altı karbon atomuna **dağılmıştır**. Elektronların bu dağılımı bütün karbon–karbon bağlarının nasıl eşit ve aynı uzunlukta olduğunu açıklar. Altbölüm 14.7B'de nükleer manyetik rezonans spektroskopisini incelediğimizde, elektronların dağılımının inandırıcı fiziksel kanıtlarını göreceğiz.

2.3 POLAR KOVALENT BAĞLAR

Şimdiye kadar başlıca, atomlarının elektronegatiflikleri arasında fark olmayan ya da çok az fark olan karbon–karbon ve karbon–hidrojen bağlarını içeren molekülleri inceledik. (Elektronegatiflik ilk kez Altbölüm 1.4'te tartışıldı.) Birazdan, fonksiyonel gruplar (Altbölüm 2.5) denilen atom gruplarını incelemeye başlayacağız. Fonksiyonel grupların çoğu elektronegatiflikleri farklı atomlar içerirler. İlk olarak, farklı elektronegatiflikteki atomlar arasındaki bağların bazı özelliklerini gözden geçirmekte yarar vardır.

Farklı elektronegatifliğe sahip atomlar kovalent bir bağ oluşturduğunda, elektronlar bu atomlar arasında eşit olarak paylaşılmaz. Elektronegatifliği büyük olan atom, elektron çiftini kendine doğru çeker ve bir **polar kovalent bağ** oluşur. (Elektronegatifliğin bir tanımı da, *bir elementin bir kovalent bağda ortaklaştığı elektronları kendine çekme yeteneğidir*; bkz. Altbölüm 1.4A.) Böyle bir polar kovalent bağa örnek hidrojen klorürdektir. Elektronegatifliği büyük olan klor atomu bağ elektronlarını kendine doğru çeker. Bunun sonucunda hidrojen atomunu elektronca fakirleştirir ve onun *kısmî* pozitif yüklü ($\delta+$) olmasını sağlar. Klor atomu elektronca daha zengin olur ve bir *kısmî* negatif yük ($\delta-$) taşır.



Hidrojen klorür molekülünde *kısmî* pozitif ve *kısmî* negatif uçlar olduğu için molekül **dipoldür** (iki kutuplu) ve bir **dipol momenti** vardır.



Şekil 2.1 hidrojen klorür için bir top ve çubuk modelini ve elektron yoğunluğu yüzeyinde bir elektrostatik potansiyel haritasını göstermektedir.

Dipol moment, deneysel olarak ölçülebilen fiziksel bir özelliktir. Dipol moment, elektrostatik birim (esu) cinsinden yük büyüklüğüyle bu yükler arasındaki santimetre (cm) cinsinden uzaklığın çarpımıdır.

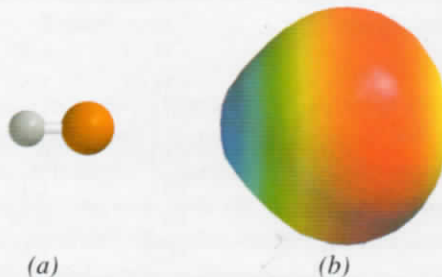
$$\text{Dipol moment} = \text{yük (esu)} \times \text{uzaklık (cm)}$$

$$\mu = e \times d$$

Yükler genellikle 10^{-10} esu ve uzaklıklar da 10^{-8} cm dolayındadır. Bu nedenle dipol momentler de 10^{-18} esu cm dolayındadır. Kolaylık olması bakımından bu 1×10^{-18}



Elektronegatiflik ve bağ polarlığı kavramları, moleküler özelliklerin ve etkinliğin anlaşılmasına büyük katkı sağlayacaktır.



Şekil 2.1 (a) Hidrojen klorür için bir top ve çubuk modeli. (b) Hidrojen klorür için daha fazla negatif yüklü bölgeleri kırmızıyla ve daha fazla pozitif yüklü bölgeleri maviyle gösteren hesaplanmış bir elektrostatik potansiyel haritası. Negatif yük belirgin olarak kloro ya yakın yerleşmiştir ve molekülde kuvvetli bir dipol moment oluşmuştur.

esu cm birimi bir **debye** olarak tanımlanır ve kısaca D harfiyle gösterilir. (Bu birim, Hollanda'da doğan, Cornell Üniversitesinde 1936 ile 1966 arasında görev yapan Peter J. W. Debye'nin adını taşımaktadır. Debye 1936'da Nobel Ödülü kazanmıştır.)

Polar bir bağın polarlık yönü \rightarrow şeklinde vektörle gösterilir. Bunun artı şeklindeki ucu pozitif, okun ucu ise negatif ucu gösterir.

(pozitif uç) \rightarrow (negatif uç)

Örneğin HCl'de, dipol momentin yönünü aşağıdaki şekilde belirtiriz:



Gerekirse dipol momentin büyüklüğünü belirtmek için okun uzunluğu kullanılabilir. Altbölüm 2.4'te de göreceğimiz gibi, bileşiklerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde dipol momentler oldukça yararlı niceliklerdir.

Problem 2.1 ➤ Aşağıdaki moleküllerin her biri için (eğer varsa) dipol momentin yönünü belirtiniz: (a) HF, (b) IBr, (c) Br₂, (d) F₂

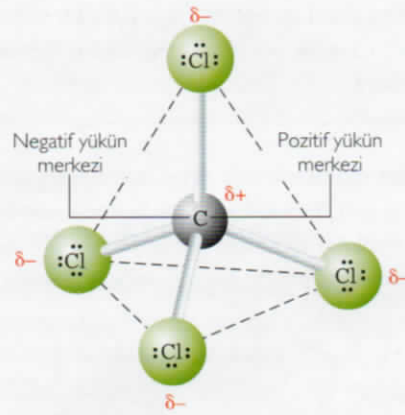
2.4 POLAR VE POLAR OLMAYAN MOLEKÜLLER

Önceki kısımda dipol momentleri incelerken, sadece basit diatomik molekülleri göz önüne almıştık. İki atomu farklı (bu nedenle de *farklı* elektronegatifliklere sahip) olan bütün *diatomik* moleküllerin bir dipol momentleri vardır. Eğer Çizelge 2.1'i incelersek, ikiden fazla atomdan oluşan bazı moleküllerin (örneğin, CCl₄, CO₂) *polar* bağları olduğu halde *dipol momentlerinin olmadığını* görürüz. Moleküllerin şekilleriyle ilgili bilgilerimizden (Altbölüm 1.12 – 1.16) yararlanarak bunun nasıl olduğunu anlayabiliriz.

Karbon tetraklorür (CCl₄) molekülünü göz önüne alalım. Klorun elektronegatifliği karbonunkinden daha büyük olduğu için CCl₄'teki her bir karbon–klor bağı polardır. Her bir klor atomunun kısmî bir negatif yükü vardır ve karbon atomu da oldukça pozitifdir. Bununla birlikte, karbon tetraklorür molekülü düzgün dörtyüzlü (Şekil 2.2) olduğundan *pozitif yükün merkeziyle negatif yükün merkezi çakışır ve bunun sonucunda molekülün net bir dipol momentleri olmaz.*

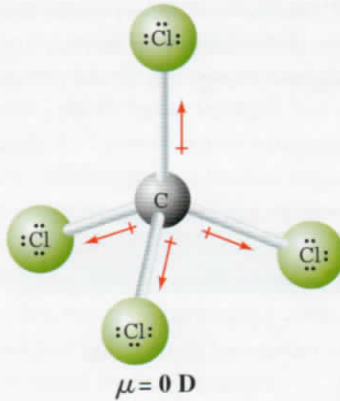
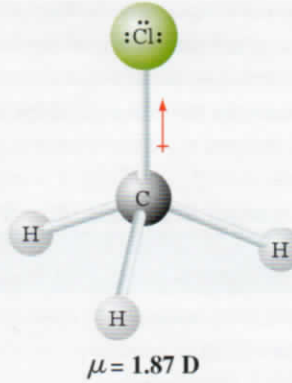
Çizelge 2.1 Bazı Basit Moleküllerin Dipol Momentleri

| Formül | μ (D) | Formül | μ (D) |
|-----------------|-----------|---------------------------------|-----------|
| H ₂ | 0 | CH ₄ | 0 |
| Cl ₂ | 0 | CH ₃ Cl | 1,87 |
| HF | 1,91 | CH ₂ Cl ₂ | 1,55 |
| HCl | 1,08 | CHCl ₃ | 1,02 |
| HBr | 0,80 | CCl ₄ | 0 |
| HI | 0,42 | NH ₃ | 1,47 |
| BF ₃ | 0 | NF ₃ | 0,24 |
| CO ₂ | 0 | H ₂ O | 1,85 |

Şekil 2.2 Karbon tetraklorürde yük dağılımı.

Bu sonuç biraz farklı bir yolla da gösterilebilir: Eğer her bir bağın polarlık yönünü belirten oklar (\rightarrow) kullanırsak, bağ momentlerinin Şekil 2.3'te gösterilen düzenini elde ederiz. Bağ momentleri, düzgün dörtyüzlü olarak düzenlenmiş eşit büyüklükte vektörler olduklarından birbirlerinin etkilerini yok ederler. Bunların vektör toplamı sıfırdır. Molekülün *net dipol moment*i yoktur.

Klorometan molekülü (CH_3Cl) 1,87D'lik net bir dipol momente sahiptir. Karbon ve hidrojenin elektronegatiflikleri (Çizelge 1.2) hemen hemen aynı olduklarından üç C—H bağının net dipole katkısı ihmal edilebilir. Karbonla klor arasındaki elektronegatiflik farkı büyük olduğundan, CH_3Cl 'nin dipol momenti başlıca bu oldukça polar C—Cl bağından dolayıdır (Şekil 2.4).

**Şekil 2.3** Eşit bağ momentlerinin düzgün dörtyüzlü yönelmesi, bunların etkilerinin birbirlerini yok etmelerine neden olur.**Şekil 2.4** Klorometanın dipol momenti başlıca oldukça polar karbon-klor bağından kaynaklanır.

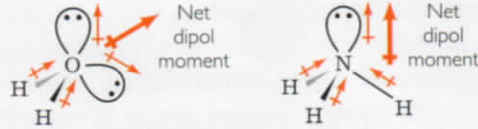
Bor triflorürün (BF_3) dipol momenti yoktur ($\mu = 0$). BF_3 'ün VSEPR kuramıyla öngörülen geometrisinin, bu sonuçla nasıl doğrulandığını açıklayınız. **Problem 2.2**

Tetrakloroetenin ($\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$) dipol momenti yoktur. $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ 'nin şeklini göz önüne alarak bunu açıklayınız. **Problem 2.3**

Problem 2.4 ➤ Kükürt dioksitin (SO_2) dipol momenti ($\mu = 1,63 \text{ D}$) olduğu halde karbon dioksitin (CO_2) dipol momenti ($\mu = 0$) yoktur. Bu sonuçlar, bu iki molekülün geometrileri hakkında ne ifade eder?

Su ve amonyakın dipol momentlerine ortaklaşmamış elektron çiftleri büyük katkı sağlarlar. Ortaklaşmamış çift, negatif yükünü kısmen nötralize edecek başka bir atoma bağlı olmadığı için, merkezî atomdan öteye büyük bir dipol moment sağlar (Şekil 2.5). ($\text{O} - \text{H}$ ve $\text{N} - \text{H}$ momentleri de önemli miktarlardadır.)

Şekil 2.5 Su ve amonyakın bağ momentleri ve bunların sonucunda oluşan net dipol momentleri.



Problem 2.5 ➤ Üç boyutlu bir formül kullanarak, CH_3OH 'ün dipol momentinin yönünü gösteriniz.

Problem 2.6 ➤ Triklorometanın (CHCl_3 , *kloroform* da denir) CFCl_3 'ten daha büyük bir dipol momenti vardır. Üç boyutlu yapılarını ve bağ momentlerini kullanarak bu sonucu açıklayınız.

2.4A Alkenlerde Dipol Momentler

Alkenlerin cis-trans izomerlerinin (Altbölüm 1.13B) farklı fiziksel özellikleri vardır. Bunların farklı erime noktaları ve kaynama noktaları olduğu gibi cis-trans izomerleri dipol momentlerinin büyüklüğü bakımından da oldukça farklıdır. Çizelge 2.2'de iki çift cis-trans izomerinin fiziksel özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 Bazı Cis-Trans İzomerlerin Fiziksel Özellikleri

| Bileşik | Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) | Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) | Dipol Moment (D) |
|-------------------------------|--------------------------------------|--|------------------|
| <i>cis</i> -1,2-Dikloroeten | -80 | 60 | 1,90 |
| <i>trans</i> -1,2-Dikloroeten | -50 | 48 | 0 |
| <i>cis</i> -1,2-Dibromoeten | -53 | 112,5 | 1,35 |
| <i>trans</i> -1,2-Dibromoeten | -6 | 108 | 0 |

Problem 2.5 ➤ Aşağıdaki bileşiklerin her birinde önemli bağ momentlerinin yönünü belirtiniz ($\text{C} - \text{H}$ bağlarını ihmal ediniz). Molekül için net dipol momentin yönünü de belirtmelisiniz. Eğer net dipol moment yoksa $\mu = 0$ olarak yazınız.

- (a) *cis*-CHF = CHF (c) $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$
 (b) *trans*-CHF = CHF (d) $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$

Problem 2.6 ➤ Aşağıdaki alkenlerin hepsi için yapı formüllerini yazınız. (a) formülü $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ olan ve (b) formülü $\text{C}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2$ olan. Her bir durumda bileşikler cis-trans izomerler olarak belirtiniz. Her birinin dipol momentini tahmin ediniz.

2.5 FONKSİYONEL GRUPLAR

Yapı kuramının bir büyük olumlu tarafı, çok sayıda organik bileşiği yapılarına dayanak oldukça az sayıda gruplarda sınıflandırmamızı sağlamasıdır. (Bu kitabın ön kapağının iç tarafında bu gruplardan çok önemli olanları verilmiştir.) Belirli bir sınıftaki bileşiklerin molekülleri, belirli bir düzendeki atomlardan oluşan ve **fonksiyonel grup** denilen grupların bulunmasıyla tanınır.

Bir fonksiyonel grup, molekülün kimyasal tepkimelerinin çoğunun gerçekleştiği kısımdır. Bu kısım, bileşiklerin kimyasal özelliklerini (ve çoğu fiziksel özelliklerini de) belirler. Örneğin, bir alkenin fonksiyonel grubu karbon-karbon ikili bağıdır. Bölüm 3'te alkenlerin tepkimelerini ayrıntılı olarak incelediğimizde, alkenlerin kimyasal tepkimelerinin çoğunun, karbon-karbon ikili bağının kimyasal tepkimeleri olduğunu göreceğiz.

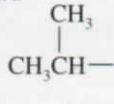
Bir alkinin fonksiyonel grubu, karbon-karbon üçlü bağıdır. Alkanların fonksiyonel grubu yoktur. Bunların moleküllerinin karbon-karbon birli bağları ve karbon-hidrojen bağları vardır, ancak bu bağlar organik bileşiklerin neredeyse tamamının moleküllerinde bulunur. Genel olarak, bu C—C ve C—H bağları yaygın fonksiyonel gruplardan çok daha az etkindir.



Fonksiyonel gruplar, organik moleküllerin özellikleri ve etkinlikleri hakkındaki bilgilerimizi düzenlemede bize yardım edecektir.

2.5A Alkil Grupları ve R Sembolü

Alkil grupları, bileşiklerin adlandırılması amacıyla belirlemiş olduğumuz gruplardır. Bu grupları, bir alkandan bir hidrojen çıkararak elde edebiliriz.

| Alkan | Alkil Grubu | Kısaltılması |
|---|--|--------------|
| CH ₄ Metan | CH ₃ — Metil grubu | Me — |
| CH ₃ CH ₃ Etan | CH ₃ CH ₂ — Etil grubu | Et — |
| CH ₃ CH ₂ CH ₃ Propan | CH ₃ CH ₂ CH ₂ — Propil grubu | Pr — |
| CH ₃ CH ₂ CH ₃ Propan | CH ₃ CHCH ₃ ya da  — İzopropil grubu | i-Pr — |

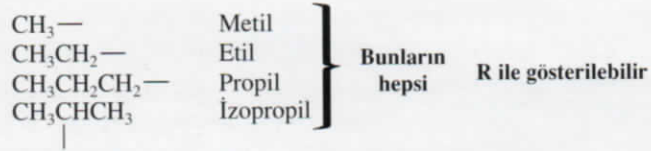


Alkil grupları

Metan ve etandan sadece birer alkil grubu (sırasıyla **metil** ve **etil** grupları) türediği halde propandan iki grup türeyebilir. Uç karbonlardan birinden bir hidrojen çıkarılmasıyla **propil** denilen grup, ortadaki karbon atomundan bir hidrojen çıkarılmasıyla da **izopropil** denilen grup oluşur. Bu grupların adları ve yapıları organik kimyada çok sık kullanıldığı için, bunları şimdi öğrenmelisiniz. Bütan ve diğer hidrokarbonlardan türeyen dallanmış alkil gruplarının adları ve yapıları için Altbölüm 4.3'e bakınız.

Burada, ilerideki tartışmalarımızın çoğunu basitleştirebilmek için, organik moleküllerin genel yapılarını göstermede yaygın olarak kullanılan bir sembolü ilk defa kullana-

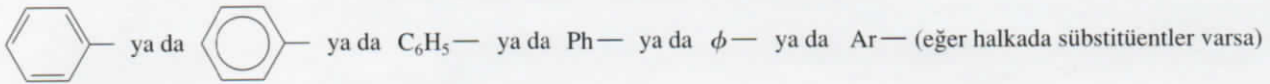
çağız: R sembolünü. **R, herhangi bir alkil grubunu göstermek için bir genel sembol olarak kullanılır.** Örneğin, R; metil grubu, etil grubu, propil grubu ya da izopropil grubu olabilir.



Bu nedenle, bir alkanın genel formülü R—H'dir.

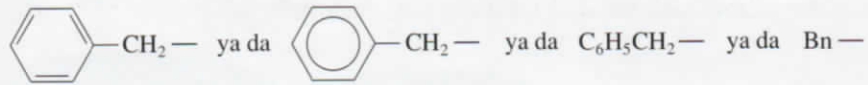
2.5B Fenil ve Benzil Grupları

Benzen halkası, bir molekülde diğer atomlara bağlanmışsa **fenil grubu** adını alır ve değişik şekillerde gösterilebilir:



Fenil grubunun farklı gösterimleri

Bir fenil grubu ve —CH₂— den oluşan gruba **benzil grubu** denir.

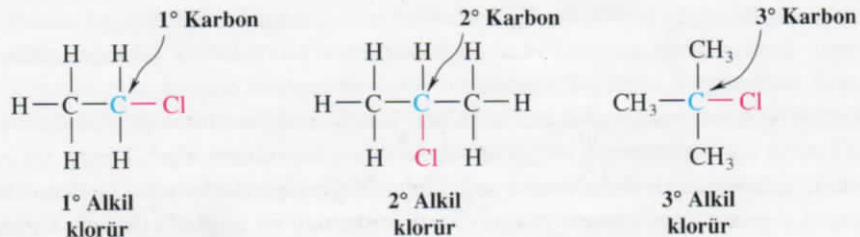


Benzil grubunun farklı gösterimleri

2.6 ALKİL HALOJENÜRLER VEYA HALOALKANLAR

Alkil halojenürler, bir alkanın bir hidrojen atomunun bir halojen atomuyla (flor, klor, brom ya da iyot) yer değiştirildiği bileşiklerdir. Örneğin, CH₃Cl ve CH₃CH₂Br alkil halojenürdür. Alkil halojenürlere **haloalkanlar** da denir.

Alkil halojenürler, birincil (1°), ikincil (2°) ya da üçüncül (3°) olarak sınıflandırılırlar. **Bu sınıflandırma halojenin doğrudan bağlı olduğu karbon atomuna göre yapılır.** Eğer halojenin bağlı olduğu karbon atomu yalnızca başka bir karbon atomuna bağlıysa, karbon atomu **birincil karbon atomudur** ve alkil halojenür **birincil alkil halojenür** olarak sınıflandırılır. Eğer halojenin bağlı olduğu karbon atomu başka iki karbon atomuna bağlıysa, karbon atomu bir **ikincil karbondur** ve alkil halojenür de **ikincil alkil halojenürdür**. Benzer şekilde, halojenin bağlı olduğu karbon diğer üç karbon atomuna bağlıysa karbon bir **üçüncül karbondur** ve alkil halojenür de **üçüncül alkil halojenürdür**. Birincil, ikincil ve üçüncül alkil halojenür örnekleri aşağıda verilmiştir:



1°, 2°, 3° sembollerini kullanmamıza rağmen birinci derece, ikinci derece ve üçüncü derece demeyiz; **birincil, ikincil ve üçüncül** deriz.

(a) C_4H_9Br formülündeki yapı izomeri olan birincil iki alkil bromür için (b) ikincil bir alkil bromür için ve (c) aynı formüldeki üçüncül bir alkil bromür için yapı formüllerini yazınız.

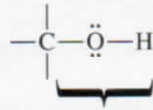
Problem 2.5

Organik bileşiklerin adlandırılmasını ileride her bir sınıfı ayrıntılı olarak gördüğümüzde inceleyecek olmamıza karşın, alkil halojenürlerin adlandırılmasında kullanılan bir yöntem burada açıklayacağımız kadar basittir. Halojene bağlı alkil grubunu basit olarak adlandırıp sonuna *florür*, *klorür*, *bromür* ya da *iyodür* kelimesini ekleriz. (a) Etil florür ve (b) izopropil klorürün formüllerini yazınız. (c) $CH_3CH_2CH_2Br$, (d) CH_3CHFCH_3 ve (e) C_6H_5I 'nin adları nedir?

Problem 2.6

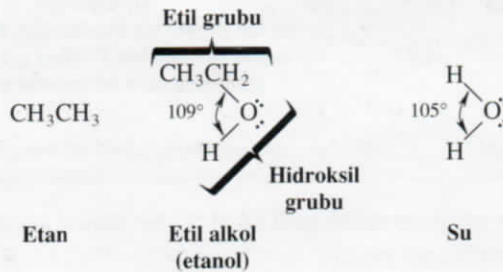
2.7 ALKOLLER

Metil alkol (daha sistematik olarak metanol denir), **alkoller** olarak bilinen organik bileşikler sınıfının en basit üyesidir ve CH_3OH yapı formülüne sahiptir. Bu sınıfın kendine özgü fonksiyonel grubu, sp^3 melezleşmiş karbon atomuna bağlı hidroksil (OH) grubudur. Bir diğer alkol örneği ise etil alkoldür, CH_3CH_2OH (etanol da denir).

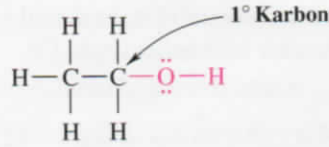


Bu bir alkolün fonksiyonel grubudur.

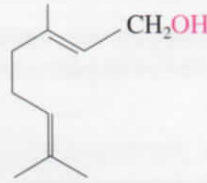
Yapısal olarak alkoller iki şekilde düşünülebilir: (1) alkanların hidroksi türevleri olarak ve (2) suyun alkil türevleri olarak. Örneğin etil alkol, etan molekülündeki bir hidrojenin bir hidroksil grubuyla yer değiştirdiği ya da su molekülündeki bir hidrojenin bir etil grubuyla yer değiştirdiği bir bileşik olarak düşünülebilir.



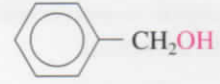
Alkil halojenürlerde olduğu gibi alkoller de üç grupta sınıflandırılır: birincil (1°), ikincil (2°) ya da üçüncül (3°) alkoller. **Bu sınıflandırma, hidroksil grubunun bağlı olduğu karbon atomunun süstitüsyon derecesine bağlıdır.** Eğer karbon atomuna sadece bir başka karbon bağlıysa karbon **birincil karbondur** ve alkol de **birincil alkoldür**.



Etil alkol
(1° alkol)

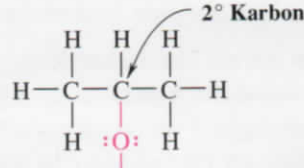


Geraniol
(gül kokusunda
1° alkol)

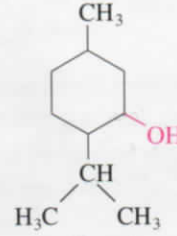


Benzil alkol
(1° alkol)

Eğer hidroksil grubunu taşıyan karbon atomuna bağlı iki ayrı karbon atomu varsa, bu karbona ikincil karbon denir ve alkol de ikincil alkoldür.

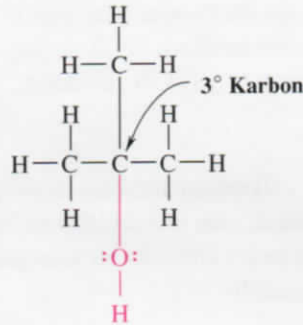


İzopropil alkol
(2° alkol)

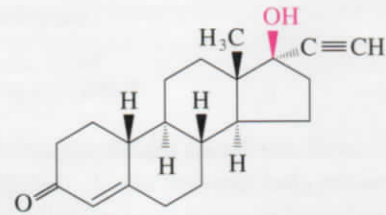


Mentol
(nane yağında
bulunan 2° alkol)

Eğer hidroksil grubunu taşıyan karbon atomuna bağlı üç ayrı karbon atomu varsa, bu karbona üçüncül karbon denir ve alkol de üçüncül alkoldür.



ter-Bütıl alkol
(3° alkol)



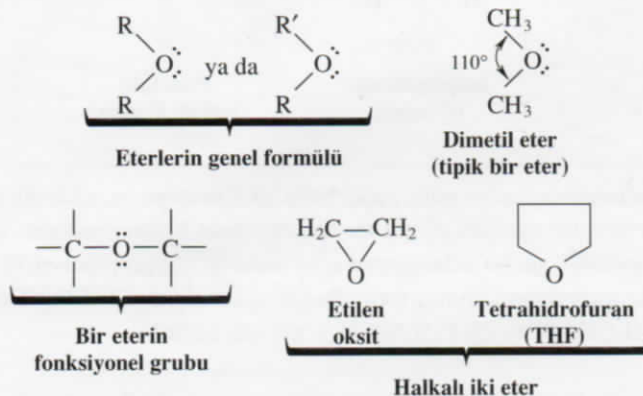
Noretindron
(keton grubu, karbon-karbon ikili ve üçlü
bağlarıyla birlikte 3° alkol grubu içeren,
ağızdan alınan bir gebelik önleyici)

Problem 2.11 ➤ $C_3H_{10}O$ formülüne sahip (a) iki birincil alkol (b) bir ikincil alkol ve (c) bir üçüncül alkol için yapı formüllerini yazınız.

Problem 2.12 ➤ Alkolleri adlandırmanın bir yolu da $-OH$ grubuna bağlı alkil grubunu adlandırmak ve sonra *alkol* kelimesini eklemektir. (a) Propil alkol ve (b) izopropil alkolün yapılarını yazınız.

2.8 ETERLER

Eterler, $R-O-R$ ya da $R-O-R'$ genel formülündeki bileşiklerdir. Burada R' bir alkil (ya da fenil) grubudur ve R' 'den farklı olabilir. Eterler, iki hidrojenin alkil gruplarıyla yer değiştirdiği su türevi olarak düşünülebilir. Oksijen atomundaki bağ açısı eterlerde sudakinden çok az büyüktür.

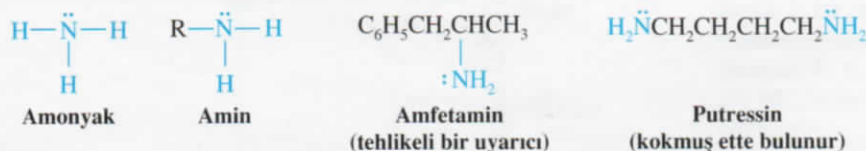


Eterleri adlandırmanın bir yolu, oksijene bağlı alkil gruplarının adlarının alfabetik olarak sıralanması ve sonuna *eter* kelimesinin eklenmesidir. Örneğin, *dimetil eter*-de olduğu gibi iki alkil grubu da aynıysa *di-* ön ekini kullanırız. (a) dietil eter (b) etil propil eter ve (c) etil izopropil eter için yapı formüllerini yazınız. (d) $CH_3OCH_2CH_2CH_3$ (e) $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$ ve (f) $CH_3OC_6H_5$ formülündeki eterlere hangi adları verirsiniz?

Problem 2.13

2.9 AMİNLER

Alkoller ve eterlerin, suyun organik türevleri olarak düşünüldükleri gibi aminler de amonyak yağın organik türevleri olarak düşünülebilir.

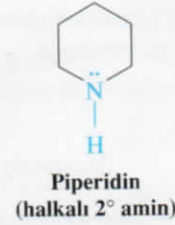
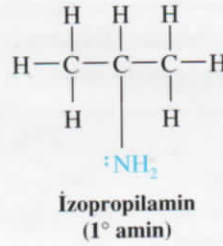


Aminler birincil, ikincil ya da üçüncül olarak sınıflandırılırlar. *Bu sınıflandırma, azot atomuna bağlı alkil gruplarının sayısına göre yapılır:*



Bu sınıflandırmanın, alkollerin ve alkil halojenürlerin sınıflandırılmasından farklı olduğuna dikkat ediniz. Örneğin izopropilamin, $-NH_2$ grubu ikincil bir karbon atomuna

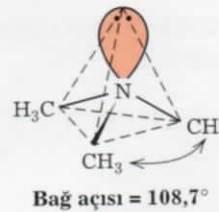
bağlı olduğu halde birincil bir amindir. Bu, azot atomuna sadece bir organik grup bağlı olduğu için birincil bir amindir.



Problem 2.14 ➤ Aminleri adlandırmanın bir yolu, azota bağlı alkil gruplarının alfabetik olarak sıralanması, eğer gruplar aynıysa *di-* ve *tri-* ön eklerinin kullanılmasıdır. $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ için *izopropilamin* adı bu adlandırmaya bir örnektir. (a) propilamin, (b) trimetilamin ve (c) etilizopropilmetilaminin formüllerini yazınız. (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ (e) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ve (f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 'nin adı nedir?

Problem 2.15 ➤ Problem 2.14'teki aminlerden hangisi (a) birincil amin (b) ikincil amin ve (c) üçüncül amindir?

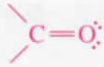
Aminler, üçgen piramit şekilleriyle amonyağa (Altbölüm 1.16B) benzerler. Trimetilaminin $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ bağ açıları, metanın $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ bağ açılarına çok yakın bir değer olan $108,7^\circ$ 'dir. Bu nedenle aminlerin azot atomunun genellikle sp^3 melez olduğu kabul edilebilir. Bunun sonucu olarak, ortaklaşmamış elektron çifti bir sp^3 orbitalinde bulunur ve oldukça geniş bir yer kaplar. İleride de göreceğimiz gibi, ortaklaşmamış elektron çifti, aminlerin tepkimelerinin tamamına yakınında rol oynadığı için önemlidir.



Problem 2.16 ➤ Aminler zayıf baz olarak amonyağa benzerler. Bunu, ortaklaşmamış elektron çiftlerini proton alımında kullanarak gerçekleştirirler. (a) Trimetilaminle HCl arasında gerçekleşecek tepkimeyi gösteriniz. (b) Bu tepkime ürünündeki azot atomu için hangi melezleşme halini öngörürsünüz?

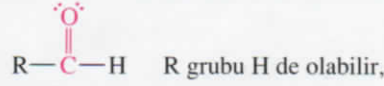
2.10 ALDEHİTLER VE KETONLAR

Aldehitler ve ketonlar, **karbonil grubunu** içeren bileşiklerdir. Karbonil grubunda bir karbon atomu bir oksijen atomuna ikili bağla bağlanmıştır.

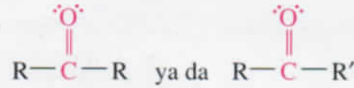


Karbonil grubu

Aldehitlerde karbonil grubu en az bir *hidrojen atomuna* ketonlarda ise *iki karbon atomuna* bağlanmıştır. Aldehitlerin genel formülünü R sembolünü kullanarak şu şekilde gösterebiliriz.



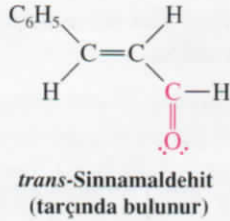
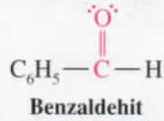
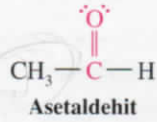
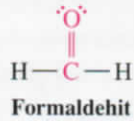
ve ketonlar için genel formül olarak



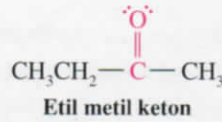
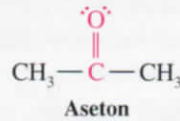
(burada R' grubu R'den farklı bir alkil grubudur) yazabiliriz.

Aldehit ve ketonlara bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

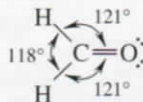
ALDEHİTLER



KETONLAR



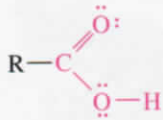
Aldehit ve ketonların, karbonil karbonu etrafındaki gruplar üçgen düzlemsel yapıdadır. Karbon atomu sp^2 melezleşmiştir. Örneğin, formaldehitte bağ açıları aşağıdaki gibidir:



2.11 KARBOKSİLİK ASİTLER, AMİTLER VE ESTERLER

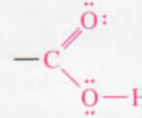
2.11A Karboksilik Asitler

Karboksilik asitler $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H$ genel formülündeki bileşiklerdir. $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H$, fonksiyonel grubuna **karboksil grubu** (karbonil + hidroksil) denir.



ya da RCO_2H ya da $RCOOH$

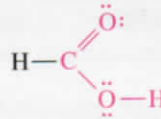
Karboksilik asit



ya da $-\text{CO}_2H$ ya da $-\text{COOH}$

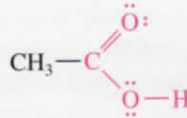
Karboksil grubu

Karboksilik asit örnekleri; formik asit, asetik asit ve benzoik asittir.



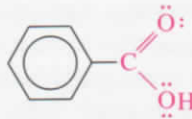
ya da HCO_2H ya da $HCOOH$

Formik asit



ya da CH_3CO_2H ya da CH_3COOH

Asetik asit



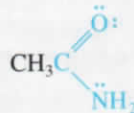
ya da $C_6H_5CO_2H$ ya da C_6H_5COOH

Benzoik asit

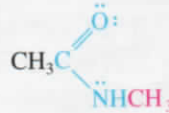
Formik asit karıncalar tarafından üretilen kaşıntıdırıcı bir sıvıdır. (Karıncanın oluşturduğu kaşıntı, derinin altına salgıladığı formik asit nedeniyle.) Asetik asit, sirkenin ekşi tadından sorumludur. Bu asit şarabın etil alkolüne bazı bakterilerin etkisi ve etil alkolün hava tarafından yükseltgenmesi sonucunda oluşur.

2.11B Amitler

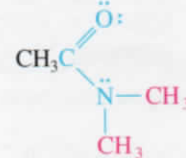
Amitler $RCONH_2$, $RCONHR'$ ya da $RCO-NR'R''$ genel formülündeki bileşiklerdir. Başlıca örnekleri şunlardır:



Asetamit



N-Metilasetamit

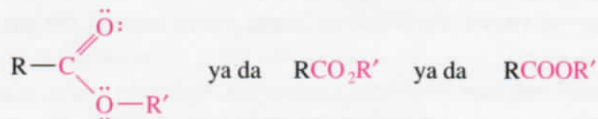


N,N-Dimetilasetamit

N — ve N,N — azot atomuna bağlı sübstitüentleri belirtmektedir.

2.11C Esterler

Esterler $\text{RCO}_2\text{R}'$ (ya da RCOOR') genel formülündeki bileşiklerdir.

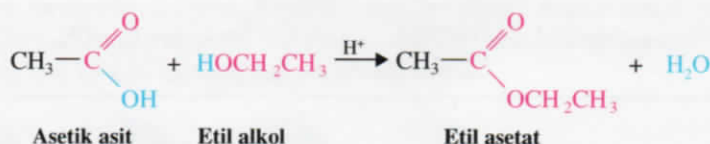


Esterlerin genel formülü



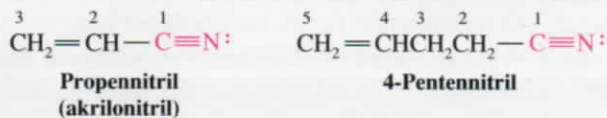
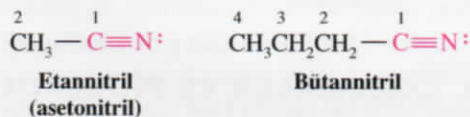
Etil asetat denilen özel bir ester

Esterler, bir asit ve bir alkolden bir molekül suyun ayrılmasıyla elde edilirler. Örneğin:

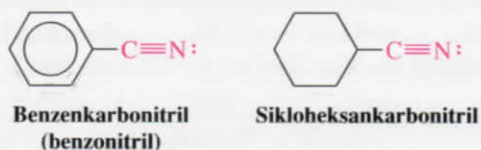


2.12 NİTRİLLER


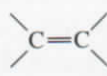
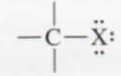
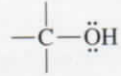
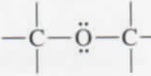
Nitriller, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$: (ya da $\text{R}-\text{CN}$) genel formülündeki bileşiklerdir. Nitrilin, karbon ve azotu *sp* melezleşmiştir. IUPAC sistematik adlandırılmasında halkalı olmayan nitriller, karşılıkları olan hidrokarbonun adına *nitril* son ekinin eklenmesiyle adlandırılırlar. $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun karbon atomuna 1 numara verilir. CH_3CN için kabul edilen yaygın ad asetonitril ve $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ için ise akrilonitrildir.



Halkalı nitriller $-\text{CN}$ grubunun bağlı olduğu halkanın adına *karbonitril* son ekinin eklenmesiyle adlandırılırlar. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ için kabul edilen yaygın ad benzonitrildir.



Çizelge 2.3 Organik Bileşiklerin Önemli Sınıfları

| | Sınıf | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|--|----------------|---|--|---|---|
| | Alkan | Alken | Alkin | Aromatik | Haloalkan | Alkol | Eter |
| Özel örnek | CH ₃ CH ₃ | CH ₂ = CH ₂ | HC ≡ CH |  | CH ₃ CH ₂ Cl | CH ₃ CH ₂ OH | CH ₃ OCH ₃ |
| IUPAC adı | Etan | Eten | Etin | Benzen | Kloroetan | Etanol | Metoksi- metan |
| Yaygın adı ^a | Etan | Etilen | Asetilen | Benzen | Etil klorür | Etil alkol | Dimetil eter |
| Genel formülü | RH | RCH = CH ₂ RCH = CHR R ₂ C = CHR R ₂ C = CR ₂ | RC≡CH RC≡CR | ArH | RX | ROH | ROR |
| Fonksiyonel grubu | C—H ve C—C bağları |  | — C≡C — | Aromatik halka |  |  |  |

^a Bu adlar IUPAC tarafından da kabul edilmiştir.



Fonksiyonel gruplar

2.13 ORGANİK BİLEŞİKLERİN ÖNEMLİ SINIFLARININ ÖZETİ

Organik bileşiklerin önemli sınıflarının bir özeti Çizelge 2.3'te verilmiştir. Bu fonksiyonel grupları, daha karmaşık moleküllerde gördüğünüzde belirleyebilmeniz için öğrenmelisiniz.

2.14 FİZİKSEL ÖZELLİKLER VE MOLEKÜLER YAPI

Şimdiye kadar, organik bileşiklerin en belirgin özelliklerinden biri olan *fiziksel halleri veya fazları* hakkında çok az bahsettik. Belirli bir maddenin katı, sıvı ya da gaz halinde mi olduğunu deneysel çalışmalarımızda ilk gözlemler olarak not ederiz. Fazlar arası geçişlerin olduğu sıcaklıklar, yani erime noktaları (en) ve kaynama noktaları (kn) en kolay ölçülen **fiziksel özellikler**dendir. Erime noktaları ve kaynama noktaları organik bileşiklerin saflaştırılmasında ve belirlenmesinde de yararlıdır.

Örneğin, oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta sıvı olduğu bilinen bir organik bileşiği sentezlediğimizi düşünelim. Eğer amaçladığımız ürünün kaynama noktasını, yan ürünleri ve tepkime karışımındaki çözücülerin kaynama noktalarını bilirsek ürünümüzü saflaştırmak için basit bir damıtmanın yeterli olup olmayacağına karar verebiliriz.

Bir diğer durumda ürünümüz katı olabilir. Bu durumda maddeyi kristallendirmeye saflaştırmak için erime noktasını ve farklı çözücülerdeki çözünürlüğünü bilmemiz gerekir.

| Sınıf | | | | | | |
|--|--|--|--|---|--|-------------------------------------|
| Amin | Aldehit | Keton | Karboksilik Asit | Ester | Amit | Nitril |
| CH_3NH_2 | CH_3CHO | CH_3CCH_3 | CH_3COOH | CH_3COCH_3 | CH_3CONH_2 | $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ |
| Metanamin | Etanal | Propanon | Etanoik asit | Metil etanoat | Etanamit | Etannitril |
| Metilamin | Asetaldehit | Aseton | Asetik asit | Metil asetat | Asetamit | Asetonitril |
| RNH_2 R_2NH R_3N | RCHO | RCR' | RCOOH | RCOR' | RC(=O)NH_2 $\text{RC(=O)NHR}'$ $\text{RC(=O)NR}'\text{R}''$ | RCN |
| $\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{—}$ | $\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—H}$ | $\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—}$ | $\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ | $\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}\text{C—}$ | $\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{—}$ | $\text{—C}\equiv\text{N:}$ |

Bilinen organik bileşiklerin fiziksel sabitleri, el kitaplarında ve diğer kaynak kitaplarda kolaylıkla bulunabilir.* Bu bölümde incelediğimiz bileşiklerden bazılarının erime ve kaynama noktaları Çizelge 2.4'te sıralanmıştır.

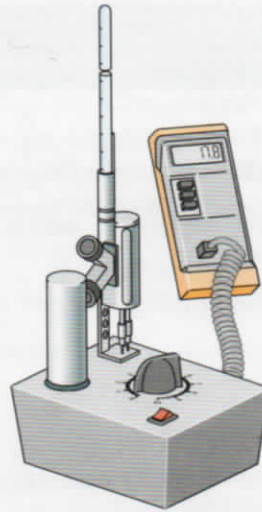
Buna karşın, araştırmalar sırasında daha önceden bilinmeyen yeni bir bileşik sentezlenebilir. Bu durumlarda, yeni bileşiğin saflaştırılmasındaki başarı, onun erime noktası, kaynama noktası ve çözünürlükleri hakkında doğru tahminler yapmaya bağlıdır. Bu makroskopik fiziksel özelliklerin tahmin edilmesi, bu özelliklerin bağlı olduğu, maddenin en olası yapısının ve moleküller ya da iyonlar arasındaki kuvvetlerin bilinmesine dayanır. Faz değişimlerinin olduğu sıcaklıklar, bu moleküller arası kuvvetlerin gücünün bir belirtecidir.

* Kullanışlı iki el kitabı *Handbook of Chemistry*; Lange, N. A., Ed; McGraw-Hill: New York ve *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC: Boca Raton, FL.'dir.

Çizelge 2.4 Tipik Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

| Bileşik | Yapısı | en (°C) | kn (°C) (1 atm) |
|---------------|--|---------|-----------------------|
| Metan | CH_4 | -182,6 | -162 |
| Etan | CH_3CH_3 | -183 | -88,2 |
| Eten | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | -169 | -102 |
| Etin | $\text{HC}\equiv\text{CH}$ | -82 | -84 sübl ^a |
| Klorometan | CH_3Cl | -97 | -23,7 |
| Kloroetan | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ | -138,7 | 13,1 |
| Etil alkol | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | -115 | 78,5 |
| Asetaldehit | CH_3CHO | -121 | 20 |
| Asetik asit | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | 16,6 | 118 |
| Sodyum asetat | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ | 324 | dec ^a |
| Etilamin | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | -80 | 17 |
| Dietil eter | $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ | -116 | 34,6 |
| Etil asetat | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | -84 | 77 |

^a Bu çizelgede boz = bozunur ve sübl = süblimleşir anlamındadır.



Erime noktası ölçümünde kullanılan bir alet

2.14A İyon-İyon Kuvvetleri



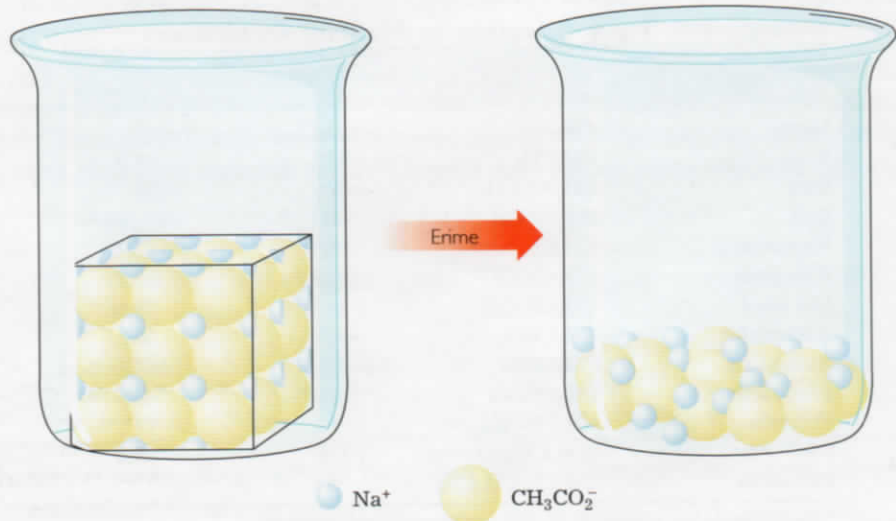
Molekül yapısının fiziksel özellikleri nasıl etkilendiğinin anlaşılması deneysel organik kimyada oldukça yararlıdır.

Bir maddenin **erime noktası**, oldukça düzenli kristal haliyle daha gelişigüzel olan sıvı hali arasında bir denge olduğu sıcaklıktır. Eğer, madde sodyum asetat (Çizelge 2.4) gibi iyonik bir bileşikse, kristal halde iyonları bir arada tutan kuvvetler, düzenli kristal yapıdaki pozitif ve negatif iyonlar arasındaki güçlü elektrostatik örgü kuvvetleridir. Şekil 2.6'daki her bir sodyum iyonu negatif yüklü asetat iyonları tarafından ve her bir asetat iyonu da pozitif sodyum iyonları tarafından çevrilmiştir. Kristalin düzenli yapısını parçalayıp sıvının düzensiz açık yapısına dönüştürmek için fazla miktarda ısı enerjisi gerekir. Bunun sonucunda sodyum asetatın eridiği sıcaklık oldukça yüksektir, 325°C 'dur. İyonik bileşiklerin **kaynama noktası** oldukça yüksektir, öyle ki iyonik organik bileşiklerin pek çoğu kaynamadan önce bozunurlar. Sodyum asetat da böyle bir davranış gösterir.

Şekil 2.6 Sodyum asetatın erimesi.

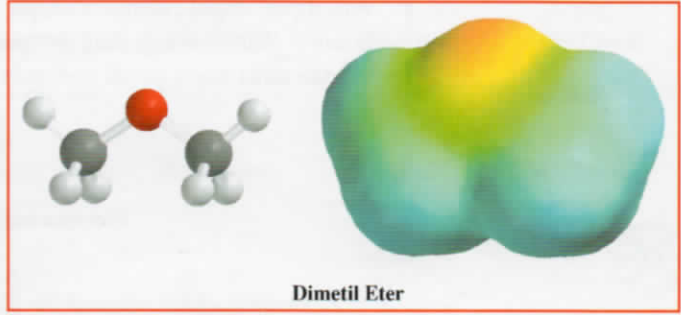


İyon-iyon kuvvetleri



Hesaplanmış Molekül Modelleri: Elektrostatik Potansiyel Haritaları Hakkında Daha Fazla Bilgi

Karbonat iyonu (Şekil 1.3), hidrojen klorür (Şekil 2.1) ve aşağıda bulunan aseton (Şekil 2.7) için olan renkli kodlanmış elektrostatik potansiyel haritalarını henüz gördük. Elektrostatik potansiyel haritası, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin (Altbölüm 1.12) *renkli kodlanmış* bir haritasıdır. Bu kitapta gösterdiğimiz elektrostatik potansiyel modellerinin çoğu, bir molekülün *düşük* elektron yoğunluğu yüzeyinin (Altbölüm 1.12) haritasıdır. Bir molekülün elektron yoğunluk yüzeyi, bir moleküldeki elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık en fazla uzaklığı temsil eden yüzeydir (bu yüzeye van der Waals yüzeyi de denmektedir). Elektrostatik potansiyel haritasına bir diğer örnek, burada gösterilen dimetil eterinkidir.



Elektrostatik potansiyel haritasında, molekülün "dıştaki" elektronları (yani diğer molekülün elektronlarını) çok kuvvetle çektiği bölgeler mavi renktedir ve bu bölgeler genellikle molekülün en pozitif yüklü yerleridir. (Pozitif yük diğer moleküllerden elektron çeker.) Molekülün "dıştaki" elektronları kuvvetle iten bölgeleri elektrostatik potansiyel haritasında kırmızı renktedir ve bu bölgeler genellikle negatif yük bölgelerini belirtir. Renk kodları şöyle sıralanabilir: mavi (diğer molekülden elektronu en çok çeken) ile başlayıp kırmızıya (diğer molekülden elektronları en az çeken ya da en fazla iten) kadar giden renkler.

Bir molekülün düşük elektron yoğunluğu yüzeyi için elektrostatik potansiyel haritasını gösterdiğimizde, sadece molekülün genel şeklini göstermekle kalmayıp yüzeyindeki yük dağılımını da göstermiş oluruz. Elektrostatik potansiyel modelleri kullanarak bir molekülün elektron dağılımını diğerinki ile kıyaslayabiliriz ve aseton için Şekil 2.7'de gösterdiğimiz gibi bir molekülün diğer molekül elektronlarıyla etkileşmesini öngörebiliriz.

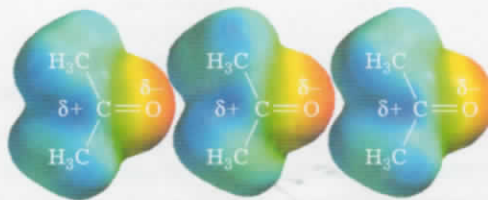


Elektron yoğunluğu yüzeyleri ve elektrostatik potansiyel haritaları.



2.14B Dipol-Dipol Kuvvetleri

Birçok organik molekül tam iyonik değildir, fakat bağ elektronlarının düzenli dağılmasından kaynaklanan (Altbölüm 2.4) kalıcı dipol momentlere sahiptirler. İçerdikleri karbonil grubunun oldukça polar olması nedeniyle aseton ve asetaldehit kalıcı dipolü olan moleküllere örneklerdir. Bu bileşiklerde moleküller arasındaki çekim kuvvetlerini göz önüne getirmek daha kolaydır. Sıvı ya da katı halde **dipol-dipol** çekimleri, bir molekülün pozitif ucunun diğerinin negatif ucuna gelecek şekilde yönelmesini sağlar



Şekil 2.7 Aseton molekülleri için elektrostatik potansiyel modelleri. Bu modellerde aseton moleküllerinin, kısmen pozitif bölgeleriyle kısmen negatif bölgelerinin çekimlerine (dipol-dipol etkileşmelerine) göre nasıl yönlandıkları görülmektedir.



Hidrojen bağları ve dipol-dipol çekimleri

$$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \quad \quad \delta^- \quad \delta^+ \\ \text{:Z} - \text{H} \cdots \cdots \text{:Z} - \text{H} \\ | \quad \quad \quad | \end{array}$$

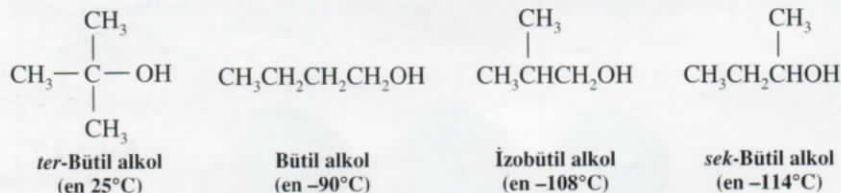
Z, kuvvetli elektronegatif bir elementtir ve genellikle oksijen, azot ya da flordur.

$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\delta-}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\delta+}{\text{H}}\cdots\overset{\delta-}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\delta+}{\text{H}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

Noktalı bağ bir hidrojen bağıdır. Kuvvetli hidrojen bağları, bir O, N ya da F atomuna bağlı hidrojeni olan moleküllerle sınırlıdır.

Problem 2.17 ➤ Aşağıdaki her bir bileşik çifti aynı (ya da benzer) molekül kütlesine sahiptir. Her bir çiftteki hangi bileşiğin kaynama noktasının daha yüksek olmasını beklersiniz? Cevaplarınızı açıklayınız. (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ veya $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, (b) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ veya $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ veya $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Organik bileşiklerin birçoğunun *erime noktasını* etkileyen bir etken de (polarlık ve hidrojen bağına ek olarak), her bir molekülün sıkı istiflenmiş olması ve esnekliğinin azlığıdır. Simetrik moleküllerin genellikle anormal yüksek erime noktaları vardır. Örneğin *ter*-bütil alkol diğer izomerik alkollere kıyasla daha yüksek erime noktasına sahiptir.



Problem 2.18 ➤ Propan ya da siklopropandan hangisinin erime noktasının daha yüksek olacağını beklersiniz? Cevabınızı açıklayınız.

2.14D van der Waals Kuvvetleri

Metan gibi polar olmayan moleküllerden oluşmuş bir maddeyi göz önüne aldığımızda kaynama noktası ve erime noktasının oldukça düşük olduğunu görürüz: sırasıyla $-182,6^{\circ}\text{C}$ ve -162°C . "Metan neden düşük sıcaklıklarda erir ve kaynar?" sorusunu sormak yerine "İyonik olmayan ve polar olmayan metan nasıl sıvı ya da katı olur?" sorusunu sormak daha uygun olacaktır. Bu sorunun cevabını, **van der Waals kuvvetleri** (ya da **London kuvvetleri** ya da **dağılma kuvvetleri**) denilen moleküller arası çekim kuvvetleriyle açıklayabiliriz.

Bu van der Waals kuvvetlerinin tam açıklanması kuantum mekaniğiyle yapılabilir. Ancak bu kuvvetlerin nedenini şu şekilde göz önüne getirebiliriz. Polar olmayan bir molekülde (metan gibi) ortalama yük dağılımı belli bir zaman aralığında düzgündür. Herhangi bir anda ise, *elektronların hareketi nedeniyle* elektronlar ve yük düzgün olarak dağılmayabilir. Herhangi bir anda elektronlar molekülün bir kısmında biraz fazla birikebilir ve bunun sonucunda *geçici küçük bir dipol oluşur* (Şekil 2.8). Bir moleküldeki bu geçici dipol, etrafındaki moleküllerde zıt (çekici) dipolleri oluşturur. Bir molekülün negatif (ya da pozitif) yüklü kısmı diğer molekülün yakın kısmının elektron bulutunu etkileyerek bu dipolu oluşturur. Bu geçici dipoller sürekli değişir ancak bunların oluşmasının net sonucu olarak polar olmayan moleküller arasında çekim kuvvetleri oluşur ve bunların sıvı ve katı hallerde bulunmalarını sağlar.



van der Waals (London) kuvvetleri



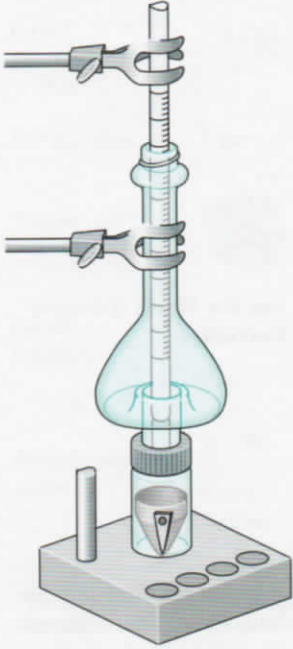
Şekil 2.8 Elektronların herhangi bir anda düzgün olmayan dağılımı sonucunda polar olmayan moleküllerde oluşan geçici dipoller ve indüklenmiş dipoller.

van der Waals kuvvetlerinin büyüklüğünü belirleyen bir önemli etken atomlardaki elektronların bağlı **polarlanabilme yetenekleridir**. Polarlanabilme, *elektronların değişen elektrik alanına karşılık verebilme becerisidir*. Bağlı polarlanabilme, elektronların gevşek ya da sıkı tutulmalarına bağlıdır. Örneğin halojenlerde polarlanabilme $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ sırasıyla artar. Elektronları oldukça sıkı tutulduğu için flor atomları oldukça düşük polarlanabilme gösterir, çünkü elektronları çekirdeğe yakındır. İyot atomları büyüktür ve bu nedenle de kolaylıkla polarlanabilirler. İyotun değerlik elektronları çekirdekten uzaktır. Ortaklaşmamış elektron çiftleri bulunan atomlar sadece bağlayıcı çiftleri olanlara kıyasla genellikle daha fazla polarize olabilirler. Bu nedenle bir halojen süstitüenti benzer büyüklükteki alkil grubundan daha fazla polarlanabilir. Çizelge 2.5'te bir çok basit bileşik için van der Waals kuvvetlerinin ve dipol etkileşmelerinin bağlı büyüklükleri verilmiştir. Kuvvetli hidrojen bağları olan molekküller dışında van

Çizelge 2.5 Basit Kovalent Bileşiklerde Çekim Enerjileri

| Molekül | Dipol Moment (D) | Çekim Enerjileri (kJ mol^{-1}) | | Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) | Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------------------|------------------|--|---------------|--------------------------------------|--|
| | | Dipol-Dipol | van der Waals | | |
| H_2O | 1,85 | 36 ^a | 8,8 | 0 | 100 |
| NH_3 | 1,47 | 14 ^a | 15 | -78 | -33 |
| HCl | 1,08 | 3 ^a | 17 | -115 | -85 |
| HBr | 0,80 | 0,8 | 22 | -88 | -67 |
| HI | 0,42 | 0,03 | 28 | -51 | -35 |

^a Bu dipol-dipol çekimlerine hidrojen bağları denir.



Mikroölçekli bir
damıtma düzeneği

der Waals kuvvetlerinin dipol–dipol etkileşmelerinden çok daha önemli olduğuna dikkat ediniz.

Bir sıvının buhar basıncının sıvının üzerinde bulunan atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklığa o sıvının *kaynama noktası* denir. Bu nedenle sıvıların kaynama noktaları *basınca bağlıdır* ve kaynama noktaları belirli bir basınçta örneğin, 1 atm’de (ya da 760 torr’da) olarak belirtilir. Bir bileşik 1 atm basınçta 150°C’da kaynıyorsa, basınç düşürüldüğünde, örneğin 0,01 torr (vakum pompasıyla kolaylıkla ulaşılabilen bir basınç) basınçta, oldukça düşük sıcaklıkta kaynar. Bir sıvı için verilen normal kaynama noktası onun 1 atm’deki kaynama noktasıdır.

Bir sıvıyı gaz haline getirdiğimizde bileşiğin molekülleri (ya da iyonları) birbirlerinden bir hayli uzaklaşır. Bu nedenle iyonik bileşiklerin çoğu kez kaynamadan önce neden bozunduklarını anlayabiliriz. İyonları tamamen ayırmak (buharlaştırmak) için gerekli ısı enerjisi çok büyük olduğundan kimyasal tepkimeler (bozunmalar) daha önce gerçekleşir.

Moleküller arası kuvvetlerin çok zayıf olduğu polar olmayan bileşikler 1 atm basınçta bile genellikle düşük sıcaklıklarda kaynarlar. Bu her zaman doğru değildir. Henüz söz etmediğimiz diğer etkenler de vardır: molekül kütlesi ve molekül büyüklüğü etkileri. Ağır moleküller, sıvının yüzeyinden ayrılmaya yetecek hıza ulaşmak için daha büyük ısı enerjisine ihtiyaç duyarlar. Ağır moleküllerin yüzeyleri daha büyük olduğundan genellikle moleküller arası van der Waals çekimleri de daha büyüktür. Bu etkenler, polar olmayan etanın (kn -88,2°C) metana (kn -162°C) kıyasla 1 atm basınçta daha yüksek sıcaklıkta kaynamasını açıklar. Aynı zamanda, 1 atm’de, polar olmayan daha ağır ve daha uzun dekan (C₁₀H₂₂) molekülünün neden +174°C’da kaynadığını da açıklar.

Aynı molekül kütlesindeki hidrokarbonlara kıyasla, florokarbonların (sadece karbon ve flor içeren bileşikler) oldukça düşük kaynama noktaları vardır. Örneğin, C₅F₁₂ formülündeki florokarbon, oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip olmasına rağmen pentandan (C₅H₁₂) daha düşük sıcaklıkta kaynar. Bu davranışı açıklayan önemli etken, flor atomlarının, önceden bahsettiğimiz, oldukça düşük olan polarlanabilmesi nedeniyle oldukça küçük van der Waals kuvvetlerinin oluşmasıdır. Teflon [-CF₂CF₂-]_n, bkz. Altbölüm 10.10] denilen florokarbonun kendisinin yağlama özelliğinden "yapışmayan" kıyartma tavalının ve hafif rulmanların yapılmasında yararlanır.

2.14E Çözünürlükler

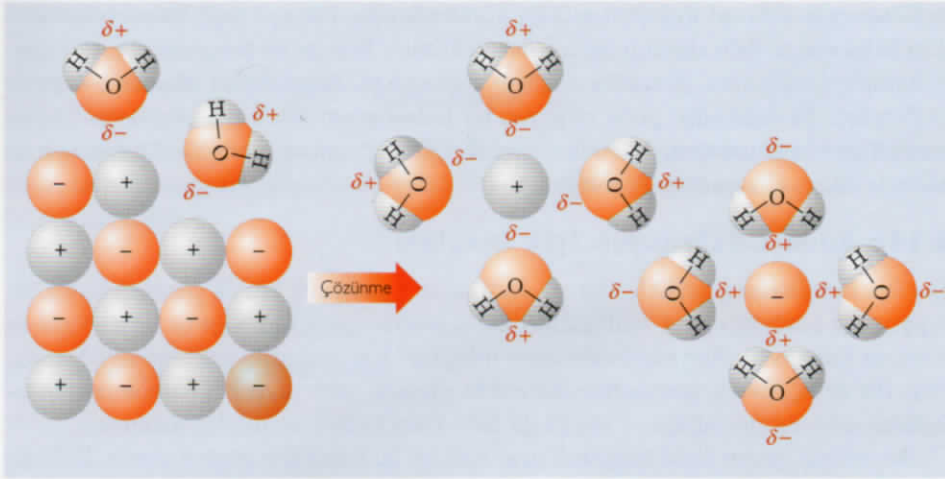
Maddelerin **çözünürlüklerinin** açıklanmasında moleküller arası kuvvetler birinci önemdedir. Bir katının bir sıvıda çözünmesi çoğu yönlerden katının erimesine benzer. Katının düzenli kristal yapısı parçalanır ve çözeltide moleküllerin (ya da iyonların) gelişigüzel dağılımı gerçekleşir. Çözünme işleminde moleküller ya da iyonlar birbirlerinden ayrılmalıdır ve her iki değişim için gerekli enerji sağlanmalıdır. Örgü enerjilerini ve moleküller arası ya da iyonlar arası çekimleri yenmek için gerekli enerji, çözünen ve çözücü arasında oluşacak yeni çekim kuvvetleriyle sağlanır.

Bir iyonik maddenin çözünmesini örnek olarak göz önüne alalım. Burada hem örgü enerjisi hem de iyonlar arası çekimler büyüktür. Bu nedenle iyonik bileşikler çözönmek için su ve sadece birkaç diğer polar çözücünün uygun olacağını görürüz. Bu çözücüler, iyonları **hidratize** ya da **solvatize ederek** iyonik bileşikler çözörlükler (Şekil 2.9).

Polarlıklarının büyük olması yanında küçük yapıları nedeniyle de su molekülleri, kristal yüzeyinden ayrılmış bağımsız iyonları oldukça etkin olarak çevreleyebilirler. Pozitif iyonlar, su moleküllerinin pozitif iyonla doğru yönelmiş negatif ucu tarafından çevrenirler, negatif iyonlar da bunun tersine solvatize olurlar. Su oldukça polar ve kuv-



Çözünürlükle ilgili nitel
öngörüler yapabilme
becerisi organik kimya
laboratuvarında çok
yararlıdır.

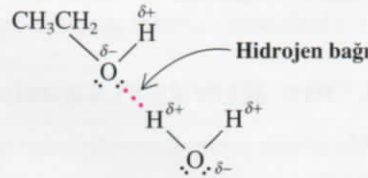


Şekil 2.9 İyonik bir katının suda çözünmesi. Pozitif ve negatif iyonların oldukça polar su molekülleri tarafından hidrasyonu görülmektedir. İyonların su molekülleri tarafından üç boyutlu olarak kuşatılması burada iki boyutlu olarak gösterilmiştir.

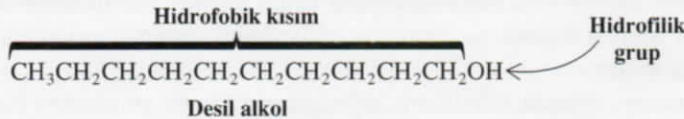
vetli hidrojen bağları oluşturabilme yeteneğinde olduğu için *dipol-iyon* çekim kuvvetleri de büyüktür. Bu kuvvetlerin oluşumuyla sağlanan enerji kristalin hem örgü enerjisi hem de iyonlar arası çekimleri yenecek kadar büyüktür.

Çözünürlükleri öngörmek için basit bir kural "benzer benzeri çözer"dir. Polar ve iyonik bileşikler, polar çözücülerde çözmeye elverişlidir. Polar sıvılar genellikle birbirleriyle karışırlar. Polar olmayan katılar genellikle polar olmayan çözücülerde çözünürler. Buna karşın, polar olmayan katılar polar çözücülerde çözünmezler. Polar olmayan sıvılar genellikle birbirleriyle karışırlar, fakat polar olmayan sıvılar ve polar sıvılar "yağ ve su gibi" karışmazlar.

Metanolle su her oranda karışabilir; etanolle su, ve propil alkolle su karışımları da böyledir. Bütün bu alkollerde alkil grupları bağlı olarak küçüktür ve moleküller alkana değil daha çok suya benzerler. Bunların çözünürlüğünü anlayabilmemiz için bir diğer etken bunların birbirleriyle kuvvetli hidrojen bağları oluşturabilmeleridir.



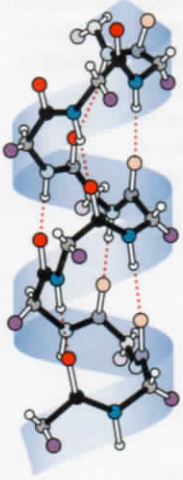
Eğer alkolün karbon zinciri uzunsa su içerisinde az çözündüğünü görürüz. 10 karbon atomundan oluşan bir zincire sahip olan desil alkol (aşağıdaki yapıya bakınız) su da oldukça az çözünür. Desil alkol sudan çok alkana benzer. Desil alkolün uzun karbon zinciri **hidrofobiktir** (hidro, su; *fobik*, korkan ya da sakınan – "sudan sakınan" anlamındadır). Molekülün daha küçük bir kısmı olan OH grubu **hidrofiliktir** (*filik*, seven ya da arayan – "su arayan" anlamındadır). (Diğer taraftan, desil alkol, kloroform gibi daha az polar çözücülerde iyi çözünür).



Uzun alkol zincirleri gibi polar olmayan grupların, sulu ortamda neden çözünmedikleri **hidrofobik etki** denilen karmaşık bir etkiyle açıklanır. En önemli etkenin sudaki



Yağ ve su



Proteinlerin α - sarmal yapısında hidrojen bağları (kırmızı noktalı çizgiler)

[Şeklin telif hakkı © Irwing Geis. tarafından Voet D.; Voet J. G. Biochemistry, 2nd ed., Wiley: New York, 1995; p 146'dan alınmıştır ve burada izinle kullanılmıştır.]



Moleküller arası çekim kuvvetleri

yeğlenmeyen entropi değişimi olduğu görülmektedir. Entropi değişimleri (Alt bölüm 3.9) bağlı olarak daha düzenli halden daha düzensiz hale ya da bunun tersine değişimle ilgilidir. Düzenliden düzensize değişim yeğlenirken, düzensizden düzenliye değişim yeğlenmez. Su tarafından polar olmayan bir hidrokarbon zincirinin çözülmesi için su moleküllerinin zincir etrafında daha düzenli bir yapı oluşturmaları gerekir ve bu nedenle de bu entropi değişimi yeğlenmez.

2.14F Suda Çözünürlük İçin İpuçları

Organik kimyacılar genellikle 100 mL suda en az 3 g organik bileşik çözündüğünde, bileşiği suda çözünür olarak tanımlarlar. Bir hidrofilik grup içeren — ve bu nedenle de kuvvetli hidrojen bağları oluşturabilen — bileşikler için aşağıdaki yaklaşımları önerebiliriz: Bir ile üç karbon atomlu bileşikler suda çözünür, dört ya da beş karbon atomlu bileşikler sınır durumundadır ve altı ya da daha fazla karbon atomlular çözünmez.

Bir bileşik birden fazla hidrofilik grup içerirse bu öngörüler geçerli olmaz. Polisakkaritler (Bölüm 22), proteinler (Bölüm 24) ve nükleik asitler (Bölüm 25) binlerce karbon atomu içerirler ve bunların çoğu suda çözünür. Bunlar binlerce hidrofilik grup içerdikleri için suda çözünürler.

2.14G Biyokimyada Moleküller arası Kuvvetler

İleride canlı organizmaları oluşturan moleküllerin özelliklerini ayrıntılı olarak inceleme fırsatı bulduğumuzda hücrelerin işlevlerinde **moleküller arası kuvvetlerin** nasıl çok önemli rol oynadıklarını göreceğiz. **Hidrojen bağı** oluşumu, polar grupların hidrasyonu ve polar olmayan grupların polar ortamlardan uzaklaşma eğilimi, karmaşık protein moleküllerinin en uygun şekli almalarına, bunun sonucunda da biyolojik katalizör olarak inanılmaz etkinlik kazanmalarına neden olur. Aynı etkenler hemoglobin molekülünün oksijen taşımak için gerekli şekli almasına neden olur. Bu etkenler proteinler ve lipid denilen moleküllerin hücre zarı olarak görev yapmasını sağlarlar. Hidrojen bağları bazı karbohidratlara yuvarlak şekil vererek, bunların hayvanlarda gıda depolanmasında oldukça etkili olmasını sağlar. Diğer karbonhidratlara ise doğrusal sert bir şekil vererek, bunların bitkilerde iyi birer yapı bileşeni olmasını sağlar.

2.15 ÇEKİCİ ELEKTRİK KUVVETLERİNİN ÖZETİ

Moleküller ve iyonlar arasında oluşan çekim kuvvetlerinden şimdiye kadar incelediklerimiz çizelge 2.6 da özetlenmiştir.

2.16 İNFRARED (KIRMIZI ÖTESİ) SPEKTROSKOPİSİ: FONKSİYONEL GRUPLARIN BELİRLENMESİ İÇİN BİR ALETİ YÖNTEM

İnfrared (İR) spektroskopisi değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemede kullanılan basit ve hızlı bir aletli tekniktir. Bütün spektroskopilerde olduğu gibi İR spektroskopisi de moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesine dayanır. Bölüm 9'da elektromanyetik ışının ayrıntılı özelliklerine değineceğiz, fakat infrared ışınıyla organik moleküllerin etkileşimini tanımlamaya şimdi burada anlatacaklarımız yeterli olacaktır.

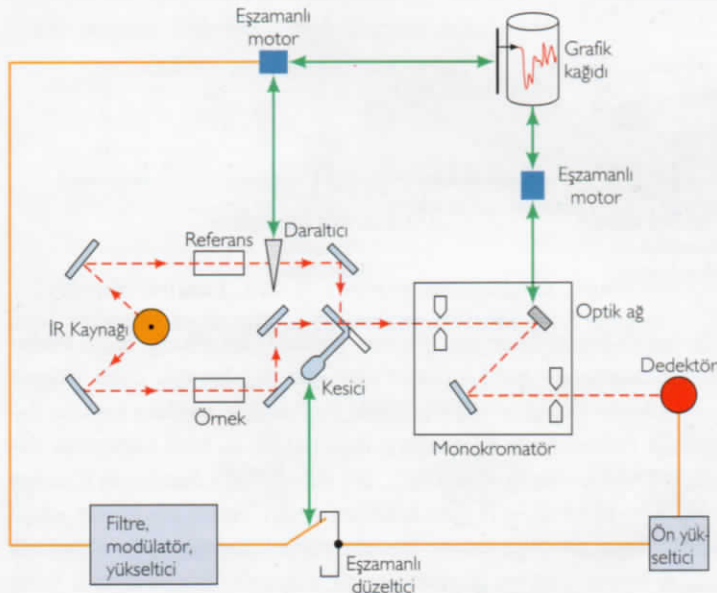
İnfrared ışınları, organik bileşiklerin atomlarının ve atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genlikte titreşmelerine neden olur. (Bazı moleküllerin görünür, ultraviyole ya da yüksek enerjili ışınla etkileştiğinde gözlenen elektron uyarımı için infrared ışını yeterli enerjide değildir.) Organik moleküllerin fonksiyonel

Çizelge 2.6 Çekici Elektrik Kuvvetleri

| Elektrik Kuvveti | Bağıl Kuvveti | Türü | Örnek |
|---|---|---|--|
| Kasyon–anyon (bir kristalde) | Çok kuvvetli | $\oplus \quad \ominus$ Ortaklaşmış elektron çiftleri | Lityum florür kristal örgüsü $\text{H} - \text{H}$ (435 kJ mol ⁻¹) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ (370 kJ mol ⁻¹) $\text{I} - \text{I}$ (150 kJ mol ⁻¹) |
| Kovalent bağlar | Kuvvetli (140–435 kJ mol ⁻¹) | $\delta+ \quad \delta-$ $\delta+ \quad \delta- \quad \delta+ \quad \delta-$ $\delta- \quad \delta+$ | Suda Na ⁺ (bkz. Şekil 2.9) |
| İyon–dipol | Orta | $\delta- \quad \delta+$ $-\text{Z} \cdots \text{H}-$ | $\text{R} \quad \delta- \quad \delta+ \quad \text{O} \cdots \text{H} \quad \delta- \quad \text{R}$ $\delta+ \text{H} \quad \delta- \text{O} \cdots \text{H} \quad \delta- \quad \text{R}$ ve $\delta+ \quad \delta- \quad \delta+ \quad \delta-$ $\text{CH}_3 - \text{Cl} \quad \text{CH}_3 - \text{Cl}$ |
| Dipol–dipol (hidrojen bağları dahil) | Ortayla zayıf arası (4–38 kJ mol ⁻¹) | | Metan molekülleri arasındaki etkileşimler |
| van der Waals | Değişken | Geçici dipol | |

grupları, bağlı atomların fonksiyonel gruba özgü düzenlenmesiyle oluştuğundan infrared enerjisinin organik molekül tarafından soğurulması molekülün belirgin fonksiyonel grubunda bulunan bağların tipine ve atomlara özgü bir şekilde gerçekleşir. Gerçekleşen bu titreşimler, spektrumun infrared kısmının belirli bölgelerindeki İR enerjisinin bileşikler tarafından soğurulmasıyla oluşan *kuantlanmış* titreşimlerdir.

Bir infrared spektrometresi (Şekil 2.10) bir İR ışın demetini örnek içinden geçirerek ve örnekten çıkan ışını bir karşılaştırma ışınıyla karşılaştırarak çalışır. Örnek tarafından



Şekil 2.10 Çift ışın demetli bir infrared spektrometresinin şeması. [Skoog D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Saunders: New York, 1998; s 398'den alınmıştır.]

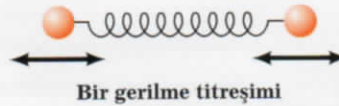
soğurulan herhangi bir frekans, ışın demetleri arasındaki farkla görülecektir. Spektrometre, sonuçları, absorbansa karşılık frekans ya da dalga boyu olarak gösteren bir grafik olarak çizer.

Bir İR soğurma bandının (ya da pikinin) yeri, santimetrenin tersi (cm^{-1}) olarak ölçülen ve **frekansla ilgili birim** cinsinden olan **dalga sayısı** (ν) ya da mikrometre (μm ; eski adı mikron, μ) olarak ölçülen **dalga boyu** (λ) belirtilir. Dalga sayısı, ışın demetinin her santimetresinde dalganın titreşim sayısıdır ve dalgaboyu, bu titreşimlerin iki tepesi arası uzaklıktır.

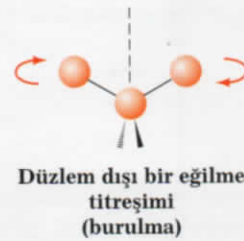
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\lambda, \text{cm olarak}) \quad \text{ya da} \quad \bar{\nu} = \frac{10.000}{\lambda} \quad (\lambda, \mu\text{m olarak})$$

Kovalent bağlar titreştiklerinde, atomları bağlayan minicik yaylar gibi hareket ederler. Atomlar sadece belirli frekanslarda, bu frekanslara "ayarlanmış" gibi titreşim yapabilirler. Bu nedenle kovalent bağlı atomların sadece belirli titreşim enerji düzeyleri vardır ve bu düzeyler kuantlaşmıştır. Molekülün bir titreşim enerji düzeyinden diğerine uyarılması, belirli dalga boyunda ya da frekansta bulunan ve bu nedenle de belirli enerji-deki ($\Delta E = h\nu$ olduğundan) İR ışınının soğurulmasıyla gerçekleşir.

Moleküller değişik şekillerde titreşebilir. Kovalent bağla bağlı iki atom, bir yayla bağlı varsayılan atomların ileri-geri hareketlerinde olduğu gibi, gerilme titreşimi yapar.



Üç atom da değişik gerilme ve bükülme titreşimleri yapabilir.



Bir İR spektrumunda belirli bir gerilme titreşiminin frekansı iki etkene bağlı olabilir. Bunlar *bağlı atomların kütleleri*—hafif atomlar ağır olanlara kıyasla daha yüksek frekanslarda titreşirler—ve *bağın bağıl sertliğidir*. Üçlü bağlar ikili bağlara kıyasla daha serttirler (ve daha yüksek frekanslarda titreşirler); ikili bağlar da birli bağlardan daha serttirler (ve daha yüksek frekanslarda titreşirler). Bu etkenlerden bazılarını Çizelge 2.7 de göreceğiz. C—H, N—H ve O—H gibi hidrojen (hafif bir atom) içeren grupların gerilme frekanslarının hepsinin, diğerlerine kıyasla yüksek frekanslarda olduğuna dikkat ediniz:

Çizelge 2.7 Grupların Belirgin İnfrared Soğurmaları

| Grup | Frekans Aralığı (cm ⁻¹) | Şiddeti ^a |
|---|-------------------------------------|----------------------|
| A. Alkil | | |
| C — H (gerilme) | 2853–2962 | (o - k) |
| İzopropil, —CH(CH ₃) ₂ | 1380–1385 | (k) |
| ve | 1365–1370 | (k) |
| <i>ter</i> -Bütil, —C(CH ₃) ₃ | 1385–1395 | (o) |
| ve | ~1365 | (k) |
| B. Alkenil | | |
| C — H (gerilme) | 3010–3095 | (o) |
| C = C (gerilme) | 1260–1680 | (d) |
| R — CH = CH ₂ | 985–1000 | (k) |
| ve | 905–920 | (k) |
| | 880–900 | (k) |
| R ₂ C = CH ₂ | (düzlem dışı C — H eğilmeleri) | |
| <i>cis</i> -RCH = CHR | | 675–730 (k) |
| <i>trans</i> -RCH = CHR | | 960–975 (k) |
| C. Alkinil | | |
| ≡ C — H (gerilme) | ~3300 | (k) |
| C ≡ C (gerilme) | 2100 – 2260 | (d) |
| D. Aromatik | | |
| Ar — H (gerilme) | ~3030 | (d) |
| Aromatik süstitüsyon türü | | |
| (C — H düzlem dışı eğilmeleri) | | |
| Monosüstitüe | 690 – 710 | (çok k) |
| <i>o</i> -Disüstitüe | ve 730 – 770 | (çok k) |
| <i>m</i> -Disüstitüe | 735 – 770 | (k) |
| | 680 – 725 | (k) |
| | ve 750 – 810 | (çok k) |
| <i>p</i> -Disüstitüe | 800 – 860 | (çok k) |
| E. Alkoller, Fenoller ve Karboksilik Asitler | | |
| O — H (gerilme) | | |
| Alkoller, fenoller (seyreltik çözeltiler) | 3590 – 3650 | (keskin, d) |
| Alkoller, fenoller (hidrojen bağlı) | 3200 – 3550 | (geniş, k) |
| Karboksilik asitler (hidrojen bağlı) | 2500 – 3000 | (geniş, d) |
| F. Aldehitler, Ketonlar, Esterler ve Karboksilik Asitler | | |
| C = O (gerilme) | 1630 – 1780 | (k) |
| Aldehitler | 1690 – 1740 | (k) |
| Ketonlar | 1680 – 1750 | (k) |
| Esterler | 1735 – 1750 | (k) |
| Karboksilik asitler | 1710 – 1780 | (k) |
| Amitler | 1630 – 1690 | (k) |
| G. Aminler | | |
| N — H | 3300 – 3500 | (o) |
| H. Nitriller | | |
| C ≡ N | 2220 – 2260 | (o) |

^a Kısaltmalar: k = kuvvetli, o = orta, z = zayıf, d = değişken, ~ = yaklaşık

| GRUP | BAĞ | FREKANS ARALIĞI (cm ⁻¹) |
|-------|-------|-------------------------------------|
| Alkil | C — H | 2853–2962 |
| Alkol | O — H | 3590–3650 |
| Amin | N — H | 3300–3500 |

Üçlü bağların ikili bağlardan daha yüksek frekanslarda titreşim yaptığına dikkat ediniz.

| BAĞ | FREKANS ARALIĞI (cm ⁻¹) |
|--------------|-------------------------------------|
| C \equiv C | 2100–2260 |
| C \equiv N | 2200–2260 |
| C = C | 1620–1680 |
| C = O | 1630–1780 |

Oldukça basit bileşiklerin spektrumlarında bile bir çok soğurma piki bulunur.

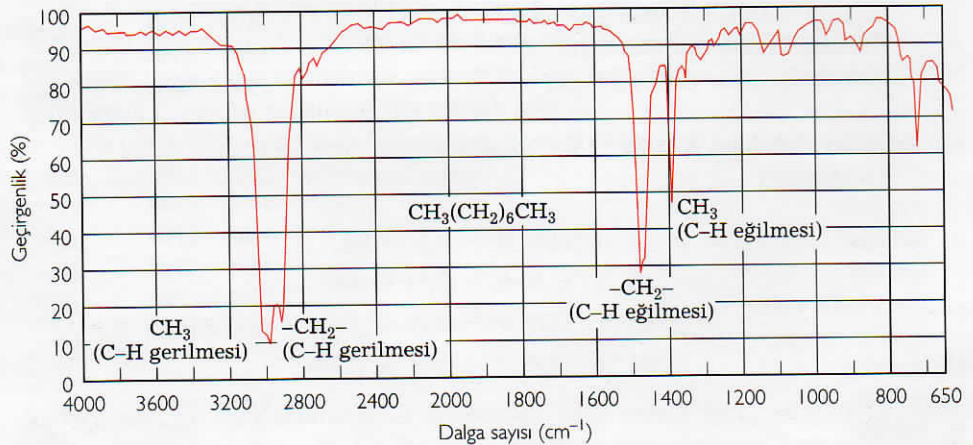
Bütün moleküler titreşimler İR enerjisinin soğurulmasına neden olmaz. **İR enerjisinin soğurulmasıyla titreşim olması için, titreşim olduğunda molekülün dipol momentinde değişiklik olmalıdır.** Bu nedenle metanın dört hidrojeni simetrik olarak titreştiğinde, metan İR enerjisi soğurmaz. Eten ve etinin karbon–karbon ikili ve üçlü bağlarının simetrik titreşimleri de İR ışınının soğurulmasına yol açmaz.

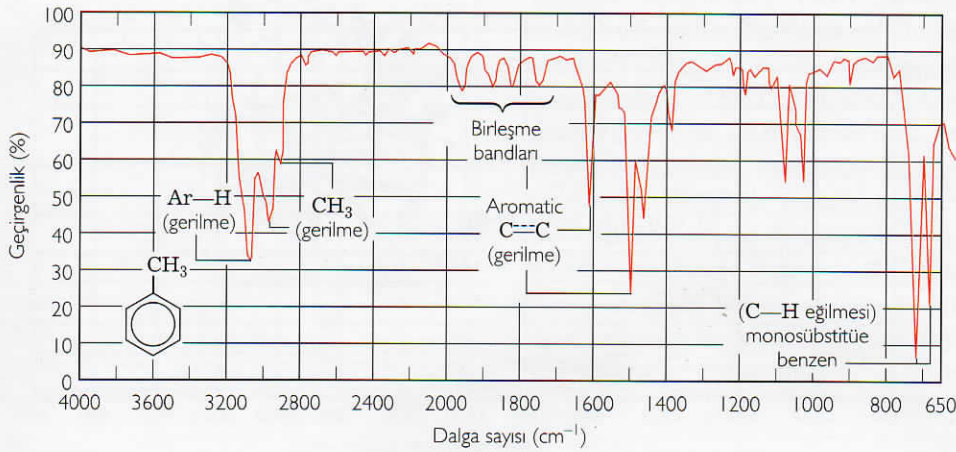
Belirli bir İR spektrometresi tarafından ölçülen bölgenin dışında da titreşime yol açan soğurmalar olabilir ve ayrıca, titreşime yol açan soğurmalar, piklerin üst üste çakışacağı şekilde birbirlerine yakın olabilir.

Diğer etkenler soğurma piklerinin daha fazla olmasına yol açabilir. Temel soğurma bandlarının katları (harmonikleri) İR spektrumlarında oldukça azalmış şiddette olmalarına karşın görülebilirler. İR spektrumlarında, birleşme bandları ve fark bandları denilen bandlar da görülebilir.

İR spektrumlarının çok fazla pik içermesi nedeniyle iki farklı bileşiğin aynı İR spektrumu olması olasılığı çok küçüktür. Bir İR spektrumunun, bir bileşiğin "parmak izi" ol-

Şekil 2.11 Oktanın İR spektrumu (İR spektrumlarında piklerin genellikle % geçirgenlik cinsinden ölçüldüğüne dikkat ediniz. Burada 2900 cm⁻¹'deki %10 geçirgenliği olan pikin absorbanansı, A, 0,90'dır).





Şekil 2.12 Metil benzenin (toluen) İR spektrumu

duğunun söylenmesinin nedeni budur. Bu yüzden, eğer İR spektrumları farklı iki saf organik bileşik örneği varsa bunların farklı bileşik oldukları kesindir. Aynı İR spektrumunu verilerse bu bileşikler aynı bileşiktir.

Becerili bir yorumlayıcı için, İR spektrumları bileşiklerin yapıları hakkında çok fazla bilgi içerirler. Şekil 2.11 ve 2.12’de oktan ve metil benzen (yaygın adı toluen) için verilen spektrumlardan elde edilebilecek bilgilerden bazıları gösterilmiştir. İR spektrumlarının tam yorumlanmasını sağlayacak becerileri geliştirmek için burada ne zamanımız ne de yerimiz vardır. Ancak, bileşikteki belirgin fonksiyonel grupların titreşimleri sonucunda İR spektrumunda oluşan soğurma piklerinin nasıl tanınacağını öğreneceğiz. Sadece bunu yapmakla, İR spektrumlarından elde edeceğimiz bilgileri Bölüm 9’da NMR (nükleer manyetik rezonans) ve kütle spektrumlarından elde edeceğimiz bilgilerle birlikte değerlendirebileceğiz.

Şimdi İR spektrumlarının yorumlanmasında Çizelge 2.7’deki verilerin nasıl uygulanacağını görelim.

2.16 A Hidrokarbonlar

Bütün hidrokarbonlar karbon–hidrojen gerilme titreşimlerine ilişkin 2800–3300-cm⁻¹ aralığında soğurma pikleri verirler. İR spektrumlarının yorumlanmasında bu pikleri kullanabiliriz. Çünkü, pikin tam yeri C—H bağının kuvvetine (ve sertliğine) ve bağın bu özelliği de hidrojenin bağlı olduğu karbonun melezleşme haline bağlıdır. *sp* Melezleşmiş karbona bağlı C—H bağları en kuvvetli ve *sp*³ melezleşmiş karbona bağlı olanlar ise en zayıftır. Bağ kuvveti sırası şöyledir:

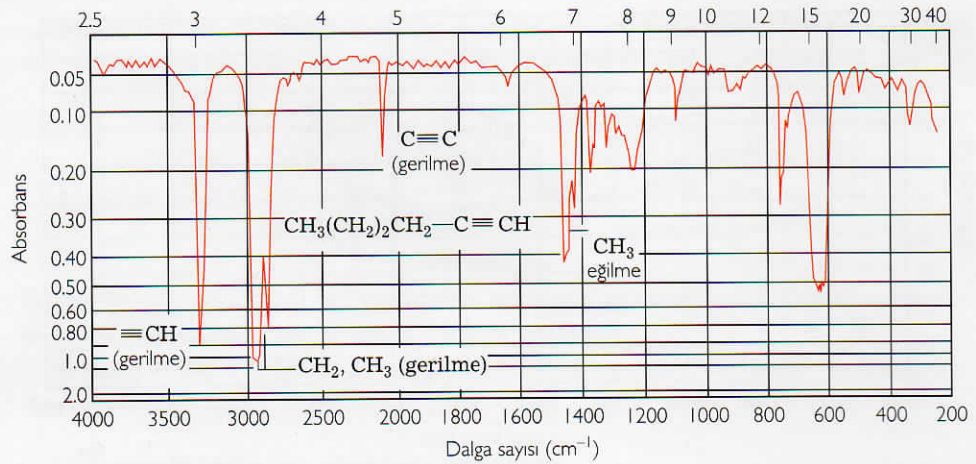
$$sp > sp^2 > sp^3$$

Bu aynı zamanda bağ sertliği sırasıdır.

sp Melezleşmiş karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının karbon–hidrojen gerilme pikleri en yüksek frekanslarda, yaklaşık 3300 cm⁻¹’dedir. Bu nedenle uç alkinlerin \equiv C—H grupları bu bölgede pik verir. 1-Heksinin asetilenik C—H bağının soğurmasını, Şekil 2.13’de, 3320 cm⁻¹’de görebiliriz.

*sp*² Melezleşmiş karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının karbon–hidrojen gerilme pikleri 3000–3100 cm⁻¹ bölgesinde ortaya çıkar. Bu nedenle alkenil C—H grupları bu bölgede soğurma piki verirler. 1-Heksenin spektrumunda (Şekil 2.14) alkenil

Şekil 2.13 1-Heksinin İR spektrumu. (Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia'dan izinle alınan spektrum.)



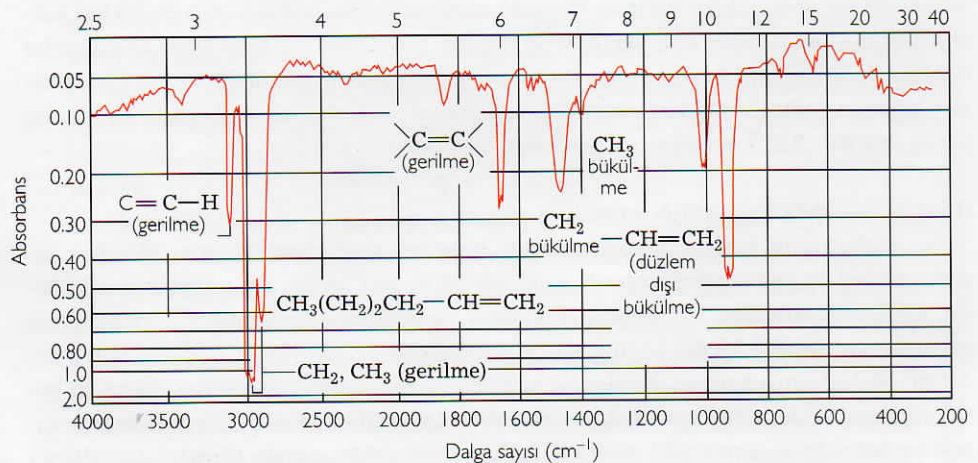
C—H soğurma pikini 3080 cm^{-1} 'de ve metilbenzenin spektrumunda (Şekil 2.12) aromatik hidrojen atomlarının C—H soğurmasını 3090 cm^{-1} 'de görebiliriz.

sp^3 Melezleşmiş karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının karbon–hidrojen gerilme bandları düşük frekanslarda, $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkar. Oktanin (Şekil 2.11), metilbenzenin (Şekil 2.12), 1-heksinin (Şekil 2.13) ve 1-heksenin (Şekil 2.14) spektrumlarında metil ve metilen soğurma piklerini görebiliriz.

Hidrokarbonlar İR spektrumlarında karbon–karbon bağ gerilmesi sonucunda oluşan soğurma pikleri de verirler. Karbon–karbon birli bağları normalde çok zayıf pikler verdiklerinden bunların yapı belirlenmesinde çok az yararı vardır. Buna karşın karbon–karbon çoklu bağları daha yararlı pikler verirler. Karbon–karbon ikili bağları $1620\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve karbon–karbon üçlü bağları 2100 ile 2260 cm^{-1} arasında soğurma pikleri verirler. Bu soğurmalar genellikle kuvvetli değildir ve ikili ya da üçlü bağ simetrik olarak süstitüe olduğunda bu pikler oluşmazlar (titreşim sonucunda dipol momentte değişme olmadığından). Benzen halkasının karbon–karbon bağlarının gerilmeleri, genellikle $1450\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde belirgin keskin pik grupları verir.

Alkenlerin karbon–hidrojen eğilme titreşimlerinin yol açtığı soğurmalar $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görünür. Bu piklerin tam konumları, ikili bağın süstitüsyon şeklinin ve konfigürasyonunun belirlenmesinde kullanılabilir.

Şekil 2.14 1-Heksenin İR spektrumu. (Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia'dan izinle alınan spektrum.)



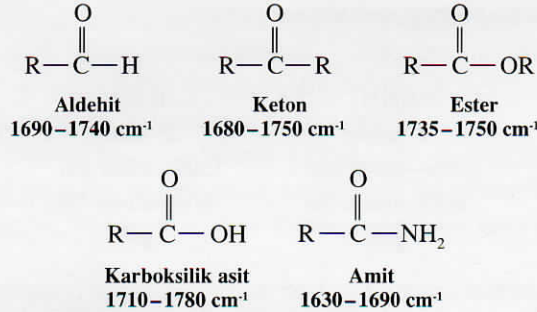
Monosübstitüe alkenler $905\text{--}920$ ve $985\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde iki kuvvetli pik verirler. $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ türündeki disübstitüe alkenler $880\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ aralığında kuvvetli bir pik verirler. *cis*-Alkenler $675\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bir ve *trans*-alkenler de 960 ile 975 cm^{-1} arasında bir soğurma piki verirler. Karbon–hidrojen eğilme titreşimleri için olan aralıklar, ikili bağın karbon atomlarının biri üzerinde elektron salan ya da elektron çeken sübstitüent (alkil grubu dışında) bulunup bulunmadığının anlaşılmasında kullanılır. İkili bağın bir karbon atomunda elektron salan ya da elektron çeken sübstitüentler bulunduğunda, eğilme soğurma pikleri yukarıda verilen bölgelerin dışına kayar.

2.16B Diğer Fonksiyonel Gruplar

İnfrared spektroskopisi bize, bir molekülde belirli fonksiyonel grupların olup olmadığının hızlı ve basit olarak belirlenmesi amacıyla çok değerli bir yöntem sağlar. İR spektrumlarında belirgin soğurma piki veren önemli bir fonksiyonel grup **karbonil**

grubudur $\text{C}=\text{O}$. Bu grup aldehitlerde, karbonlarda, esterlerde, karboksilik

asitlerde, amitlerde ve benzerlerinde bulunur. Bütün bu grupların karbon–oksijen ikili bağı gerilme frekansı 1630 ile 1780 cm^{-1} arasında kuvvetli bir pik verir. Pikin tam yeri aldehit mi, keton mu, ester mi veya ne olduğuna bağlıdır. Bu konumlar aşağıda gösterilmiştir ve bu bileşikler ilerideki bölümlerde incelediğimizde karbonil soğurma piklerinden daha ayrıntılı bahsedeceğiz.



Alkollerin ve fenollerin **hidroksil grupları** $\text{O}-\text{H}$ gerilme soğurmaları nedeniyle İR spektrumlarında kolaylıkla tanınır. Bu bağlar bize hidrojen bağı (Altbölüm 2.14 C) hakkında da doğrudan kanıt sunar. Eğer alkol ya da fenol CCl_4 içerisinde oldukça seyreltik çözelti halinde bulunuyorsa, $\text{O}-\text{H}$ soğurması $3590\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde keskin bir pik olarak gerçekleşir. Oldukça seyreltik çözeltide ya da gaz fazında moleküller birbirlerinde çok uzaklaşmış olduklarından moleküller arası hidrojen bağları oluşmaz. $3590\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki keskin pik bu nedenle "serbest" (biraraya gelmemiş) hidroksil gruplarından dolayıdır. Alkol ya da fenolün derişiminin artırılması keskin pikin $3200\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde geniş bir banda dönüşmesine yol açar. Bu soğurma OH gruplarının moleküller arası hidrojen bağlarıyla birleşmeleri nedeniyle. Sikloheksanolün seyreltik ve derişik çözeltilerinin İR spektrumlarındaki (Şekil 2.15) hidroksil soğurmaları, bu etkilere örnek olarak verilmiştir..

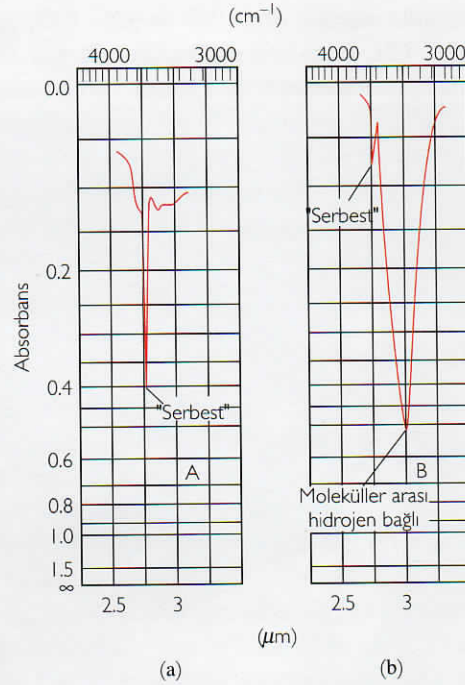
Karboksilik asit grubu da İR spektroskopisiyle belirlenebilir. Şekil 2.16 propanoik asidin İR spektrumunu göstermektedir.

1° ve 2° **aminlerin** oldukça seyreltik çözeltileri de serbest $\text{N}-\text{H}$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanan keskin piklerini $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde verirler. Birincil amin-



Fonksiyonel grupların belirlenmesinde İR oldukça yararlı bir araçtır.

Şekil 2.15 (a) Seyreltik çözeltideki sikloheksanın İR spektrumu, bir “serbest” (hidrojen bağı olmayan) hidroksil grubunun keskin soğurmasını 3600 cm^{-1} ’de göstermektedir. (b) Derişik çözeltideki sikloheksanolün İR spektrumu, hidrojen bağı nedeniyle 3300 cm^{-1} ’de geniş bir hidroksil grubu soğurması göstermektedir. (Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6th ed., Wiley: New York, 1998; s 89’dan alınmıştır.

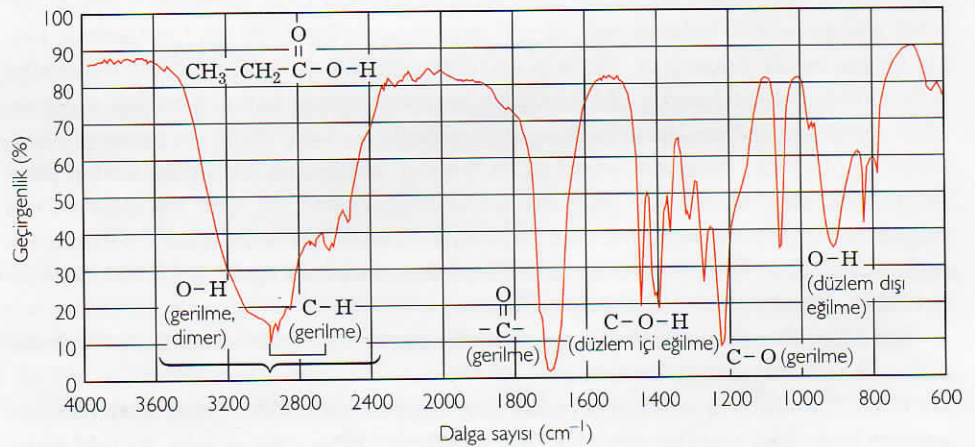


ler iki keskin pik; ikincil aminler ise sadece bir pik verirler. Üçüncül aminlerin N—H bağı olmadığından bu bölgede soğurmalar yoktur.

| | |
|----------------------------|----------------------------|
| RNH_2 | R_2NH |
| 1° amin | 2° amin |
| 3300–3500 cm^{-1} | 3300–3500 cm^{-1} |
| bölgesinde iki pik | bölgesinde bir pik |

Hidrojen bağı, birincil ve ikincil aminlerin N—H gerilme piklerinin genişlemesine yol açar. Amitlerin NH grupları da benzer soğurma pikleri verirler.

Şekil 2.16 Propanoik asitin ifred spektrumu.



Anahtar Terimler ve Kavramlar

Hidrokarbonlar

Alkanlar

Alkenler

Alkinler

Aromatik hidrokarbonlar

Doymuş/doymamış bileşikler

Alkil grupları

Elektronegatiflik

Polar kovalent bağ

Dipol moment

Fonksiyonel gruplar

Fiziksel özellikler

Moleküller arası kuvvetler

İyon-iyon kuvvetleri

Dipol-dipol kuvvetleri

Hidrojen bağları

van der Waals kuvvetleri

Hidrofilik gruplar

Hidrofobik gruplar

Çözünürlük

Erime noktası

Kaynama noktası

Elektrostatik potansiyel haritaları

İnfrared spektroskopisi

Altbölüm 2.2

Altbölümler 2.2A ve 2.4A

Altbölüm 2.2B

Altbölüm 2.2C

Altbölüm 2.2D

Altbölüm 2.2

Altbölüm 2.5

Altbölümler 1.4 ve 2.3

Altbölüm 2.3

Altbölüm 2.3

Altbölüm 2.5

Altbölüm 2.14

Altbölüm 2.14G

Altbölüm 2.14A

Altbölüm 2.14B

Altbölümler 2.14C, 2.14F ve 2.14G

Altbölüm 2.14D

Altbölüm 2.14E

Altbölüm 2.14E

Altbölümler 2.14E ve 2.14F

Altbölüm 2.14A

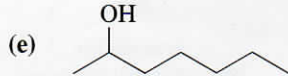
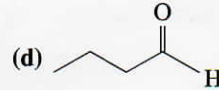
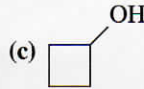
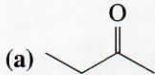
Altbölümler 2.14A ve 2.14D

Altbölümler 1.8 ve 2.14B

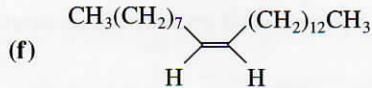
Altbölüm 2.16

2.19 Aşağıdaki bileşiklerden her birini bir alkan, alken, alkin, alkol, aldehit, amin vb. olarak sınıflandırınız

EK PROBLEMLER



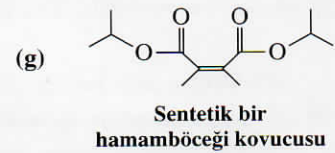
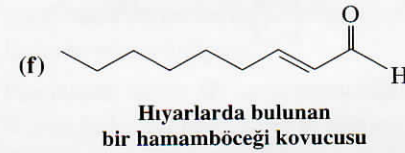
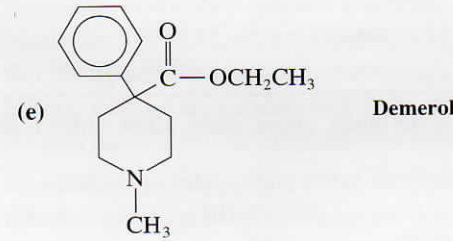
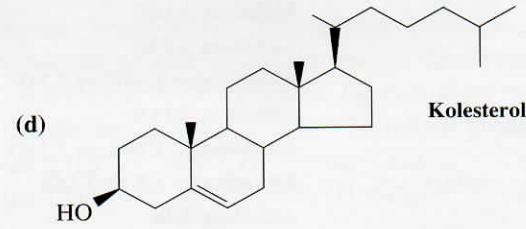
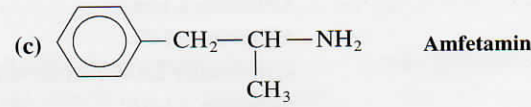
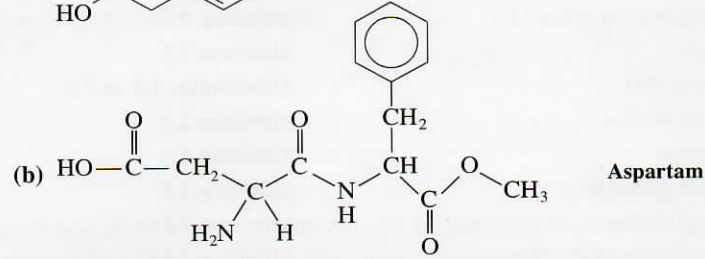
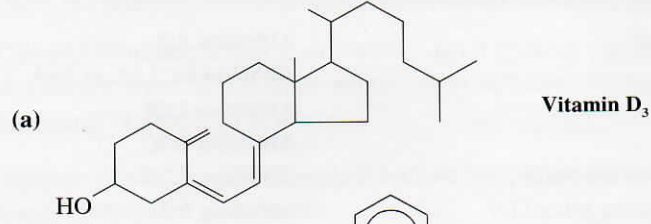
(karanfil yağından elde edilir)



(karasineğin cinsel çekicisi)

* Yıldızla işaretlenmiş problemler “çözülmesi daha zor olan problemler”dir.

2.20 Aşağıdaki bileşiklerin her birindeki fonksiyonel grupların hepsini belirleyiniz

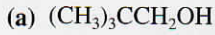


2.21 C_4H_9Br formülüne sahip dört alkil bromür vardır. Bunların yapı formüllerini yazınız ve her birini birincil, ikincil ya da üçüncül alkil bromür olarak sınıflandırınız.

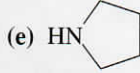
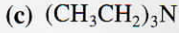
2.22 $C_4H_{10}O$ formülünde yedi izomerik bileşik vardır. Bunların yapılarını yazınız ve her bir bileşiği fonksiyonel grubuna göre sınıflandırınız.

2.23 C_3H_6O formülündeki dört bileşiğin yapı formüllerini yazınız ve her birini fonksiyonel grubuna göre sınıflandırınız.

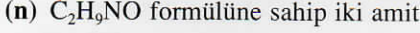
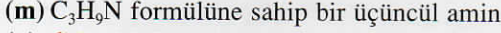
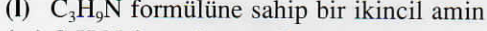
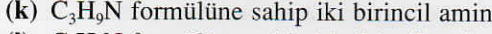
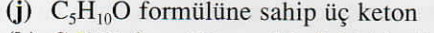
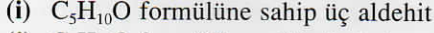
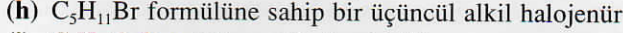
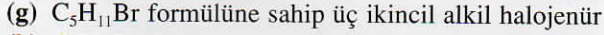
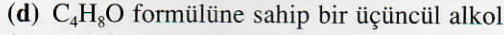
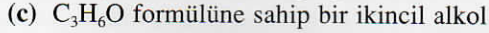
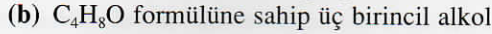
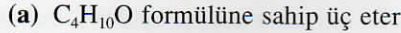
2.24 Aşağıdaki alkolleri birincil, ikincil ya da üçüncül olarak sınıflandırınız:



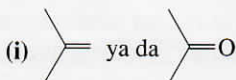
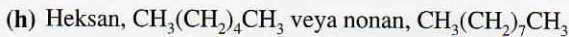
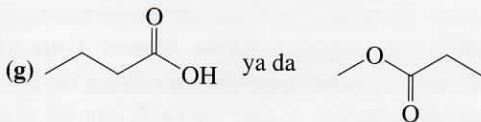
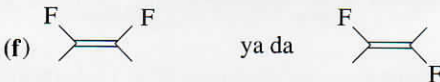
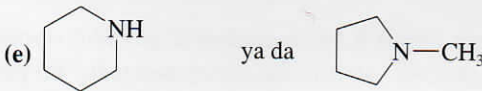
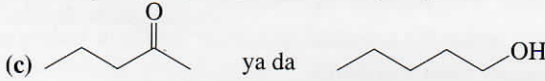
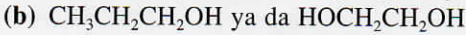
2.25 Aşağıdaki aminleri birincil, ikincil ya da üçüncül olarak sınıflandırınız:



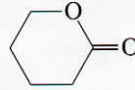
2.26 Aşağıdakilerden her birinin yapısal formülünü yazınız:



2.27 Aşağıdaki çiftlerdeki hangi bileşiğin kaynama noktası daha yüksektir? Cevabınızı açıklayınız.



- 2.28** Problem 2.27 deki a,c,d,e,g ve i çiftlerindeki her bir bileşiğin diğerinden farklılığını belirleyecek başlıca İR soğurma bandlarını öngörünüz.
- 2.29** C_3H_7NO formülünde dört amit vardır. (a) Yapılarını yazınız. (b) Bu amitlerden birinin erime ve kaynama noktası diğer üçünden oldukça düşüktür. Bu amit hangisidir? Cevabınızı açıklayınız.
- 2.30** Aşağıda gösterilen genel yapıdaki halkalı bileşiklere laktonlar denir. Laktonda hangi fonksiyonel grup vardır.



- 2.31** Hidrojen florürün dipol momentı 1,82 D; kaynama noktası 19,34 °C dur. Etil florürün (CH_3CH_2F) tamamen aynı dipol momentı ve daha büyük molekül kütlesi olmasına karşın kaynama noktası -37,7 °C dur Açıklayınız.
- 2.32** Aşağıdaki çözücülerden hangisi iyonik bileşiklerı çözebilir?
(a) sıvı SO_2 (b) sıvı NH_3 (c) benzen (d) CCl_4
- 2.33** Kama – kesikli kama – çizgi gösterimini kullanarak aşağıdaki moleküllerden her birinin üç boyutlu formülünü yazınız. Eğer molekülün net dipol momentı varsa yönünü okla, \rightarrow , belirtiniz. Eğer net dipol momentı yoksa bunu da belirtiniz. (Bu tür basit problemlerde C – H bağının küçük polarlığını ihmal edebilirsiniz)
(a) CH_3F (c) CHF_3 (e) CH_2FCl (g) BeF_2 (i) CH_3OH
(b) CH_2F_2 (d) CF_4 (f) BCl_3 (h) CH_3OCH_3 (j) CH_2O
- 2.34** Aşağıdaki molekülleri gözden geçirin: (a) dimetil eter, $(CH_3)_2O$, (b) trimetilamin, $(CH_3)_3N$, (c) trimetilbor, $(CH_3)_3B$ ve (d) dimetilberilyum $(CH_3)_2Be$. Her bir molekülün merkez atomunun (O, N, B ya da Be) melezleşme halini belirtiniz, merkez atomundaki bağ açılarının ne kadar olacağını söyleyiniz ve molekülün dipol momentı olup olmayacağını açıklayınız.
- 2.35** Bu açıklamayı irdeleyiniz: polar bir molekül için polar bağların bulunması gereklidir, ancak bu gereksinim yeterli değildir.
- 2.36** Crixivanın bütün fonksiyonel gruplarını belirtiniz. (Crixivanın yapısı bu bölümün başında gösterilmiştir).
- 2.37** Propanoik asitin İR spektrumu (Şekil 2.16) karboksilik asit fonksiyonel grubunun hidrojen bağlı O – H gerilme soğurmasını göstermektedir. İki propanoik asit molekülünün hidrojen bağıyla nasıl dimerleştiğini gösteren yapıları yazınız.
- * **2.38** C_4H_6O molekül formülündeki iki izomerin yapıları simetriktr. CCl_4 (polar olmadığı için kullanılmıştır) içerisinde seyreltik çözeltide her iki izomerin infrared spektrumlarında 3600 cm^{-1} bölgesinde soğurma yoktur. İzomer A'nın yaklaşık 3080 , 1620 ve 700 cm^{-1} de soğurma bandları vardır. İzomer B'nin ise 2900 cm^{-1} bölgesinde ve 1780 cm^{-1} de bandları vardır. A için bir ve B için iki olası yapı öneriniz.
- * **2.39** Eğer iki süstitüent halka iskeletinin aynı tarafındaysa *cis*, zıt tarafındaysa *trans* (bu terimler 1,2-disüstitüe alken izomerlerinde kullanılan terimlerle aynıdır) ola-

rak adlandırılır. 1,2-Siklopentandiolün (5 atomlu halkası ve iki komşu karbondan biri cis diğeri trans olan iki izomer bileşik) stereoizomerlerini göz önüne alınız. CCl_4 içinde oldukça seyreltik çözeltide her iki izomerin yaklaşık 3626 cm^{-1} de infrared soğurma bandı olmasına karşın 3572 cm^{-1} de sadece bir izomerin bandı vardır. (a) Siklopentan halkasının düzlemsel olduğunu (bu konunun ayrıştırması ileride incelenecektir) düşününüz ve kama–kesikli kama yöntemini kullanarak OH gruplarını gösteren iki izomerik yapıyı çiziniz. (b) Hangi izomerin 3572 cm^{-1} bandı olduğunu belirleyiniz ve nedenini açıklayınız.

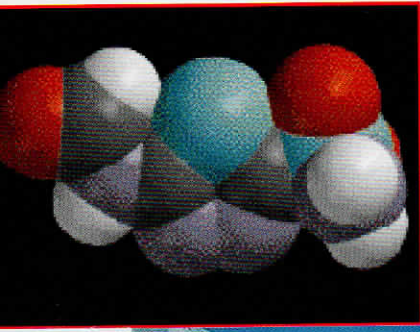
- *2.40** C bileşiği asimetriktir, molekül formülü $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 'dur, iki metil grubu ve bir 3° fonksiyonel grup içermektedir. $3200\text{--}3550\text{--cm}^{-1}$ bölgesinde geniş bir infrared soğurma bandı vardır ve $1620\text{--}1680\text{--cm}^{-1}$ bölgesinde soğurma bandı yoktur. (a) C için bir yapı öneriniz (b) Önerdiğiniz yapının stereoizomerleri olabilir mi? Olabilirse kama–kesikli kama yöntemini kullanarak stereoizomerlerin yapısını çiziniz.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ molekül formülünü göz önüne alınız.

1. Molekül formülü $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ olan en az 15 farklı bileşiğin yapılarını yazınız.
2. Bu yapılardan en az biri için çizgili formül, sıkıştırılmış formül, çizgi–bağ formülü ve tam üç boyutlu formül yöntemlerini kullanarak örnekler yazınız. Bu yöntemlerden birini diğer yapıları göstermede kullanınız.
3. Yazdığınız yapılar arasından dört farklı fonksiyonel grubu belirleyiniz. Bunları içeren yapılar üzerinde bu fonksiyonel grupları halka içerisine alınız ve adlandırınız.
4. Bu fonksiyonel grupları içeren dört bileşiğin farklılığını belirlemede kullanılabilecek yaklaşık İR soğurma frekanslarını öngörünüz.
5. Yazdığınız 15 yapıdan herhangi birinde formal yükü sıfırdan farklı atomlar varsa, bunların formal yüklerini ve molekülün toplam yükünü belirtiniz.
6. Bu bileşiklerden her birinin saf örneğinde olası moleküller arası kuvvet türlerini belirleyiniz.
7. Yazdığınız yapılardan beşini seçiniz ve bunları kaynama noktalarının artışına göre sıralayınız.
8. Moleküller arası kuvvetleri ve polariteleri temel alarak, kaynama noktası sırasını açıklayınız.



**ÖĞRENME GRUBU
PROBLEMLERİ**



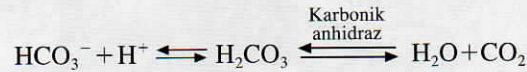
Bölüm 3



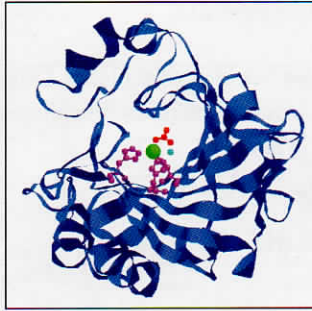
Organik Tepkimelere Giriş: Asitler ve Bazlar

Protonlara Mekik Dokutmak

Karbonik anhidraz enzimi (bir biyolojik katalizör) kanın asitliğini (veya pH'sını) ve kana ilişkin fizyolojik koşulları düzenler. Karbonik anhidrazın katalizlediği tepkime şudur:



Örneğin birinin nefes alış hızı onun bağıl kan asitliğinden etkilenmektedir. Yükseklerle çıkan dağcılar yükseklik hastalığını önlemek için bazen, Diamox adlı bir ilaç (yapısı yukarıdaki fotoğrafta verilen asetazolamit) alırlar. Diamox, karbonik anhidrazı inhibe eder ve bu da kan asitliğini artırır. Kan asitliğindeki bu artış nefes almayı uyarır ve böylece yükseklik hastalığına yakalanma olasılığını azaltır.



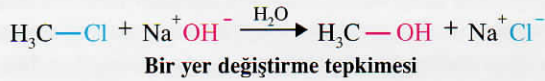
Karbonik anhidraz

Bir önceki sayfada yer alan toplam tepkime açık bir asit-baz tepkimesidir, çünkü bu tepkimeye yer alanlar asitler ve bazlardır. Karbonik anhidrazın bu tepkimeyi *nasıl* katalizlediğinin ayrıntıları (tepkime mekanizması) enzim içinde meydana gelen asit-baz basamaklarının da bilinmesini gerektirir. Bu ayrıntılar daha sonra bu bölümde yer alan "... Karbonik Anhidrazın Kimyası" başlıklı kutuda verilmiştir. Şimdilik mekanizmadaki bu basamakların, asit-baz kimyasının iki işlevsel tanımını içerdiğini söylemekle yetinelim. Birincisi Brønsted-Lowry asit-baz tanımıdır, diğeri ise Lewis tanımı. Bu bölümde her iki tanımı da ele alacağız ve organik ve biyokimyanın anlaşılmasında her ikisinin de önemli olduğunu göreceksiniz.

3.1 TEPKİMELER VE MEKANİZMALARI

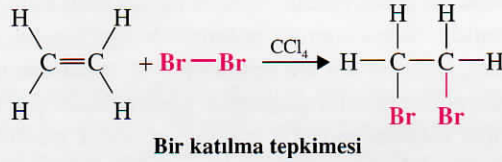
Gerçekte tüm organik tepkimeler dört sınıfın birinde yer alır: Bunlar *yer değiştirmeler*, *katılmalar*, *ayrılmalar* veya *çevrilmeler*dir.

Yer değiştirmeler alkanlar, alkil halojenürler gibi doymuş bileşiklere ve aromatik bileşiklere (doymamış olsalar da) özgü tepkimelerdir. Bir yer değiştirmede, *bir grup bir diğerinin yerine geçer*. Örneğin, metil klorür sodyum hidroksitle metil alkol ve sodyum klorür vermek üzere tepkimeye girer:



Bu tepkimeye sodyum hidroksitten gelen hidroksit iyonu metil klorürün kloru yerine geçer. Bölüm 6'da bu tepkimeyi ayrıntılarıyla ele alacağız.

Katılmalar çoklu bağlı bileşiklere özgüdür. Eten, örneğin bromla bir katılma tepkimesi verir. Bir katılda *katılan reaktifin tüm kısımları üründe yer alır; iki molekül bir moleküle dönüşür*.



Ayrılmalar katılmaların tersidir. *Bir ayrılımda, bir molekül bir başka küçük molekülün elemanlarını yitirir*. Ayrılma tepkimeleri, bize ikili ve üçlü bağlı bileşiklerin eldeleri için bir yöntem verir. Örneğin, Bölüm 7'de alkenlerin eldesinde kullanılan *dehidrohalojenleme* adında önemli bir ayrılma tepkimesini öğreneceğiz. Dehidrohalojenlemede, sözcükten de anlaşıldığı gibi, hidrojen halojenürün elemanları çıkartılır. Bir alkil halojenür alkene dönüşür:



3.1 Tepkimeler ve Mekanizmaları

3.2 Asit-Baz

Tepkimeleri

3.3 Bağların Karbona Heterolizi:

Karbokasyonlar ve Karbanyonlar

3.4 Tepkimelerin Gösteriminde Eğri Okların Kullanımı

3.5 Asitlerin ve Bazların Kuvvetleri: K_a ve pK_a

3.6 Asit-Baz Tepkimelerinin Sonucunu Öngörme

3.7 Yapı ve Asitlik Arasındaki İlişki

3.8 Enerji Değişimleri

3.9 Denge Sabiti ve Standart Serbest Enerji Değişimi, ΔG° ,

Arasındaki İlişki

3.10 Karboksilik

Asitlerin Asitliği

3.11 Çözücünün Asitlik Üzerine Etkisi

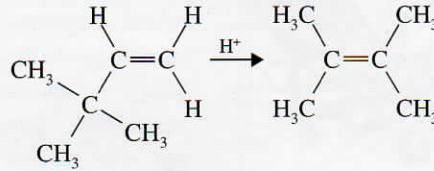
3.12 Bazlar Olarak Organik Bileşikler

3.13 Bir Organik tepkimenin Mekanizması

3.14 Susuz Çözeltilerde Asitler ve Bazlar

3.15 Asit-Baz Tepkimeleri ve Döteryum ve Tritiyum Etiketli Bileşiklerin Sentezi

Bir **çevrilme**, molekülü oluşturan kısımlar yeniden düzenlenir. Örneğin aşağıdaki alkenin kuvvetli bir asitle ısıtılması diğer bir izomerik alkenin oluşumuna yol açar.

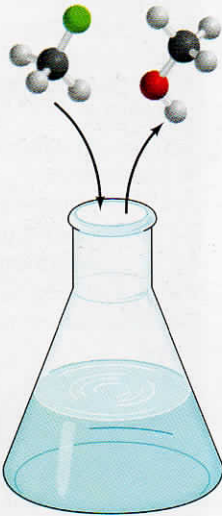


Bir çevrilme

Bu çevrilmede sadece ikili bağ ve hidrojen atomunun yeri değişmekle kalmamış bir metil grubu da bir karbondan bir başka karbona geçmiştir.

Sonraki kısımlarda bu türden tepkimelerin meydana geliş ilkelerinin bazılarını öğrenmeye başlayacağız

Tepkimelerin Mekanizmaları



Deneyimsiz birine bir kimyasal tepkime büyü gibi geliyor olmalı. Bir kimyacı, balona bir veya iki reaktif koyuyor, onları belirli bir süre ısıtıyor, daha sonra balondan tamamen farklı bir veya daha fazla bileşik alıyor. Bu tepkimenin ayrıntılarını öğreninceye kadar bu olay, bir sihirbazın şapkaya elma ve portakallar koyması, karıştırması ve daha sonra şapkadan tavşan ve papağanlar çıkarması gibidir.

Gerçekte, bu dersteki hedeflerimizden biri bu kimyasal büyüünün meydana geliş şeklini öğrenmeye çalışmaktır. *Tepkime ürünlerinin nasıl oluştuklarını* açıklayabilmeyi isteyeceğiz. Bu açıklama da **tepkime için bir mekanizma** şeklinde, **reaktantların ürünlere dönüşümü sırasında moleküler düzeyde meydana gelen olayların bir tanımı** olacaktır. Eğer, çoğu kez olduğu gibi, tepkime birden fazla basamakta meydana geliyorsa tepkime sırasında her bir basamakta ortaya çıkan kimyasal türlerin, **ara ürünler** denir, neler olduğunu da bilmek isteyeceğiz.

Bir mekanizma önererek, tepkime büyüünün bir kısmını dışlayacak fakat yerine mantık yerleştireceğiz. Önerdiğimiz herhangi bir mekanizma tepkime hakkında bildiklerimizle ve genel olarak organik bileşiklerin bildiğimiz etkinlikleriyle uyumlu olmalıdır. Daha sonraki bölümlerde, verilen bir mekanizma için tepkime hızlarından, izole edilen ara ürünlerden ve spektroskopiden nasıl delil ve karşıt delil toplayabileceğimizi göreceğiz. Moleküllerin çok küçük oluşlarından dolayı moleküler olayları gerçekte göremeyiz, ancak güvenilir veriler ve iyi kimyasal önsezilerden yola çıkarak mantıklı mekanizma önerebiliriz. Eğer daha sonraki zamanlarda yapılan bir deney bizim önerdiğimiz mekanizmayla ilişkili sonuçlar verirse, o zaman onu değiştiririz, çünkü yapılan en son incelemelerde, mekanizmamız tüm deneysel gözlemlerimizle uyum içinde olmalıdır.

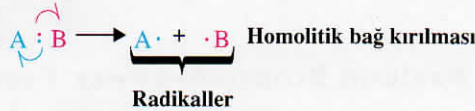
Organik kimyaya mekanistik yaklaşım konusunda en önemli şeylerden biri şudur: Bu yaklaşım, bilginin aşırı karmaşık yapıda olabilecek olan yapısını, anlaşılabilir bir şekle getirmek için düzenlememize yardım eder. Milyonlarca organik bileşik ve bunların yer aldığı milyonlarca tepkime vardır. Eğer bunları ezberlemek zorunda olsaydık kısa bir süre sonra da unuturduk. Ancak bunu yapmak zorunda değiliz. Fonksiyonel gruplar, organik bileşikleri anlaşılır şekilde düzenlememize yardımcı oldukları gibi, mekanizmalar da tepkimeleri düzenlememize yardım ederler. Şansımıza, üstelik az sayıda temel mekanizma vardır.

3.1A Kovalent Bağların Homolizi ve Heterolizi

Organik bileşiklerin tepkimeleri daima kovalent bağların oluşma ve kırılmasını içerir. Bir kovalent bağ temel olarak iki farklı yoldan kırılabilir. Bağ, oluşacak parçalardan birinin bağ elektronlarının her ikisini de alacağı ve geriye boş orbitali diğer parçayı bırakacağı şekilde kırılabilir. **Heteroliz** (Yun: *hetero-*, farklı, + *lysis*, gevşetme veya bölünme) denilen bu şekil bölünme yüklü parçalar veya **iyonları** verir. Bağın *heterolitik* olarak kırıldığı söylenir.



Diğer olasılık, her bir parçanın bağ elektronlarından birer tane alarak ayrıldığı bağ kırılmasıdır. **Homoliz** (Yun: *homo-*, aynı, + *lysis*), denilen bu süreç, **radikaller** olarak adlandırılan çiftleşmemiş elektronlu parçalar verir.



Radikalleri ve homolitik bağ kırılmalarını içeren tepkimelerin tartışmalarını 10. Bölümde gelinceye kadar erteleyeceğiz. Bu noktada dikkatimizi iyonlar ve heterolitik bağ kırılmaları içeren tepkimelere odaklayacağız.

Bir bağın heterolizi normal olarak bu bağın polarlanmış olmasını gerektirir.



Bir bağın polarlanması genelde o bağla bitişik atomların farklı elektronegatiflikleri sonucu meydana gelir (Altbölüm 2.3). Elektronegatiflik farkı ne kadar fazla ise polarlanma da o oranda yüksektir. Vermiş olduğumuz örnekte B atomu A atomundan daha elektronegatifdir.

Oldukça fazla polarlanmış bağ bile yarımsız nadiren heterolize uğrar. Bunun nedeni: *Heteroliz, zıt yüklü iyonların ayrılmasını gerektirir. Zıt yüklü iyonların birbirlerini çekmelerinden dolayı ayrılmaları için önemli miktarda enerjiye ihtiyaç vardır. Sıkça, atomlardan biriyle bağ oluşturabilecek ortaklaşmamış elektron çiftine sahip bir molekül tarafından heterolize yardım edilir.*



ya da



Yeni bağın oluşumu heteroliz için gerekli enerjinin bir kısmını sağlar.



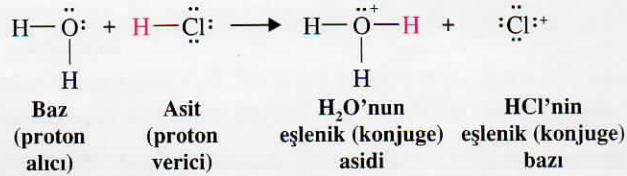
Bu gösterimlerde elektronların hareketlerini göstermek için eğri oklar kullandığımıza dikkat ediniz. Altbölüm 3.4'te bununla ilgili daha fazla şey söyleyeceğiz, şimdilik bir elektron çiftinin hareketini çift çengelli eğri okla, bir tek elektronun hareketini ise tek çengelli eğri okla gösterdiğimizize dikkat ediniz.

3.2 ASİT-BAZ TEPKİMELERİ

Asit-baz kimyasının bazı temel ilkelerini gözden geçirerek kimyasal tepkimeleri öğrenmeye başlıyoruz. Bunu yapmamız için birkaç neden var: Organik kimyada meydana gelen tepkimelerden bir çoğunun ya kendisi asit-baz tepkimesidir ya da herhangi bir basamakta asit-baz tepkimesi içerir. Bir asit-baz tepkimesi ayrıca, kimyacıların tepkime mekanizmalarını göstermek için eğri okları nasıl kullandığını ve moleküller tepkimeye girerken meydana gelen bağ kırılması ve bağ oluşumunu nasıl gösterdiklerini görmemizi sağlayabilecek basit bir temel tepkimedir. Asit-baz tepkimeleri, moleküllerin yapıları ve etkinlikleri arasındaki ilişkiler hakkındaki önemli fikirleri denememize ve bir tepkime dengeye ulaştığında oluşacak ürün miktarlarını öngörebilmek için bazı termodinamik parametrelerin nasıl kullanılabileceğini görmemize de imkan sağlar. Asit-baz tepkimeleri ayrıca kimyasal tepkimelerde yer alan çözücülerin önemli rollerinin açıklanmasını da sağlar. Hatta bunlar bize organik sentezlere kısa bir giriş imkanı verirler. Son olarak, asit-baz kimyası, genel kimyada öğrendiklerinizden dolayı tanıdık bulacağınız bir şeydir. Bu yüzden kısa bir gözden geçirmeyle başlıyoruz.

3.2A Asitler ve Bazların Bronsted-Lowry Tanımı

Brønsted-Lowry teorisine göre, bir asit proton verebilen (veya kaybeden) bir madde, baz ise proton alabilen (veya uzaklaştıran) bir maddedir. Bu kavrama bir örnek olarak, gaz halindeki hidrojen klorür suda çözündüğünde meydana gelen tepkimeyi ele alalım:

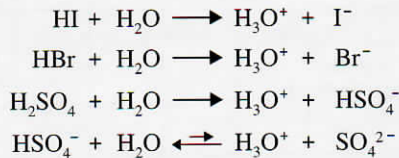


Konjuge asit-baz anlayışının bağıl asit-baz kuvvetlerini değerlendirmede çok yararlı olduğunu göreceğiz.

Kuvvetli bir asit olan hidrojen klorür, protonunu suya aktarır. Su bir baz olarak davranır ve protonu alır. Bu tepkime ürünleri hidronyum iyonu (H_3O^+) ve klorür iyonudur (Cl^-).

Bir asidin proton kaybetmesi sonucu oluşan molekül veya iyon bu asidin **eşlenik (konjuge) bazı** denir. Bu nedenle klorür iyonu HCl'nin eşlenik bazıdır. Bir bazın proton alması sonucu oluşan molekül veya iyon bir bazın **eşlenik (konjuge) asidi** denir. Hidronyum iyonu, bu nedenle suyun eşlenik asididir.

Suda çözüldüklerinde suya tamamıyla proton aktaran diğer kuvvetli asitler hidrojen iyodür, hidrojen bromür ve sülfürik asittir.



Sülfürik asit, bir baza aktarabilecek iki protona sahip olduğu için diprotik (veya dibazik) asit olarak tanımlanır. Proton aktarımı aşamalıdır; birinci proton aktarımı tamamıyla gerçekleşir ikincisi ise sadece yaklaşık ~%10 kadardır.

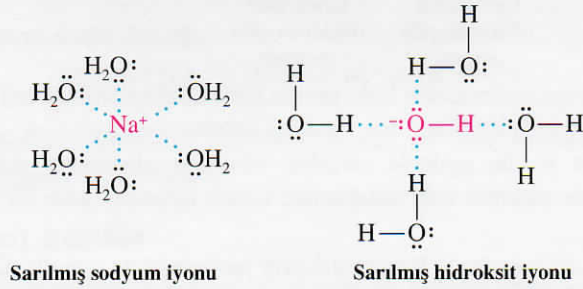


Bir asidin su gibi bir baza proton aktarma derecesi o asidin kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle asit kuvveti derişimin değil iyonlaşma yüzdesinin ölçüsüdür.

Hidronyum iyonları ve hidroksit iyonları, sulu çözeltilerde önemli miktarlarda bulunabilen en kuvvetli asitler ve bazlardır. Katı sodyum hidroksit (sodyum ve hidroksit iyonlarından oluşan kristal bileşik) suda çözündüğünde sarılmış hidroksit iyonları ve sarılmış sodyum iyonları içeren bir çözelti oluşur.

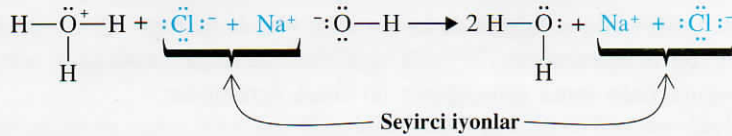


Sodyum iyonları (ve diğer benzer katyonlar) su molekülleri onların boş orbitallerine ortaklaşmamış elektron çiftlerini verdiğinde sarılmış hale gelirler. Hidroksit iyonları (ve diğer ortaklaşmamış elektron çifti bulunduran anyonlar) ise su molekülleriyle hidrojen bağları oluşturdıklarında sarılmış hale gelirler.

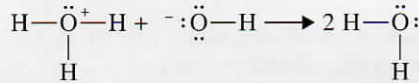


Sodyum hidroksitin sulu çözeltisiyle hidrojen klorürün sulu çözeltisi (hidroklorik asit) karıştırıldığında meydana gelen tepkime hidronyum ve hidroksit iyonları arasındadır. Asit–baz tepkimesinde yer almamalarından dolayı sodyum ve klorür iyonlarına **seyirci iyonlar** denir.

Toplam İyonik Tepkime



Net Tepkime



Hidroklorik asit ve sulu sodyum hidroksit için söylediklerimiz tüm sulu kuvvetli asit ve baz çözeltileri karıştırıldığında da geçerlidir. Net iyonik tepkime basitçe şöyledir.



İnceleyecek olduğumuz tepkimelerin pek çoğu Lewis asit–baz etkileşimlerini içerir. Lewis asit–baz kimyasının iyice anlaşılması, organik kimyayı öğrenirken size çok yardımcı olacaktır.

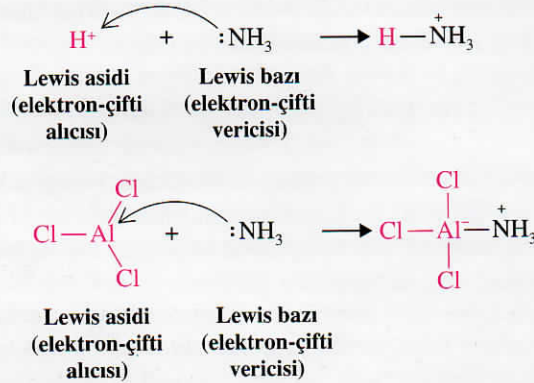
3.2B Asitler ve Bazların Lewis Tanımı

Asit–baz teorisi 1923 yılında G. N. Lewis tarafından önemli ölçüde genişletildi. Lewis, asitlerin elektron çifti alıcıları, bazların ise elektron çifti vericileri olarak tanımlanmalarını önerdi. **Lewis asit–baz** teorisine göre sadece proton değil pek çok başka tür de onun kadar asittir. Örneğin alüminyum klorür amonyakla, bir protonun verdiği



Bu yapılardaki formal yükleri hesaplayabileceğinizi kendiniz için doğrulayınız.

tepkimeyle aynı şekilde tepkimeye girer. Amonyakın (Lewis bazı) elektron çiftini verişini göstermek için eğri okların kullanıldığı aşağıdaki örnekleri inceleyelim.

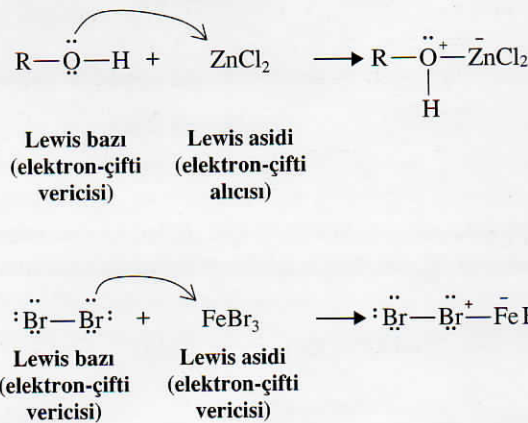


Bu örnekte, alüminyum klorür tıpkı proton gibi, azotla kovalent bağ oluşturmak üzere amonyakın elektron çiftini alır. Bu, merkezî alüminyum atomunun yalnızca altı elektronu olduğundan ve bu nedenle elektron eksikliği oluşundan dolayı gerçekleşir. Alüminyum klorür elektron çifti aldığından, Lewis tanımına göre *bir asit olarak davranmaktadır*.

Bazlar Lewis teorisinde de Bronsted-lowry teorisinde de aynıdır. Çünkü, Bronsted-Lowry teorisinde bir bazın proton alabilmesi için bir elektron çifti vermesi gerekir.

Lewis teorisi, daha geniş asit tanımıyla, tüm Bronsted-Lowry tepkimelerini ve daha sonra göreceğimiz gibi, diğer pek çok tepkimeyi kapsayacak asit-baz teorisine izin verir.

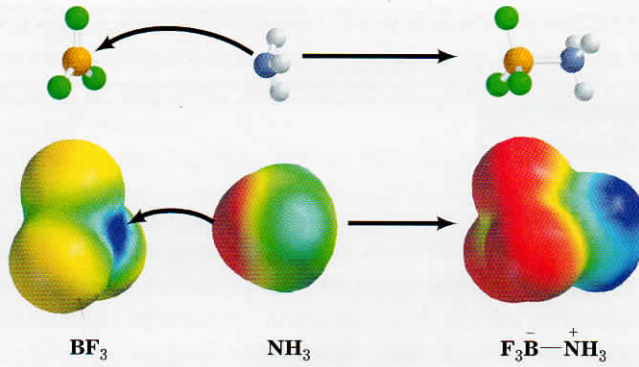
Elektron eksikliği olan herhangi bir atom, bir Lewis asidi olarak davranabilir. Bor ve alüminyum gibi 3A grubu elementlerini içeren pek çok bileşik Lewis asididir, çünkü 3A grubu elementlerinin en dış kabuklarında sadece altı elektron vardır. Boş orbitali atom içeren diğer birçok bileşik de Lewis asidi olarak davranır. Çinko ve demir(III) halojenürler (ferrik halojenürler) organik tepkimelerde sıkça Lewis asidi olarak kullanılırlar. Aşağıda, daha sonra göreceğimiz iki örnek verilmiştir:



Çinko iyonu, karbonik anhidraz enziminin mekanizmasında bir Lewis asidi olarak davranır. Bu bölümün sonunda yer alan ". . . Karbonik Anhidrazın Kimyası"na bakınız.

3.2C Zıt Yüklerin Çekimi

Pek çok organik tepkimede olduğu gibi, Lewis asit-baz teorisinde zıt yüklü türlerin birbirini çekmesi tepkimeye yatkınlık için temeldir. Bir başka örnek olarak alüminyum klorürden bile daha güçlü Lewis asidi olan bor triflorürü ve onun amonyakla tepkimesini ele alalım. Şekil 3.1'de bor triflorür için hesaplanan yapı onun yüzeyindeki elektrosta-



Şekil 3.1 BF_3 , NH_3 ve bunlar arasındaki tepkimeden oluşan ürünün elektrostatik potansiyel haritaları. BF_3 'ün oldukça pozitif bölgesiyle NH_3 'ün negatif bölgesi arasındaki çekim bunların tepkime vermelerine neden olur. Ürünün elektrostatik potansiyel haritası, flor atomlarının formal negatif yükün elektron yoğunluğunu kendine çektiğini ve azot atomunun, hidrojenleriyle formal pozitif yükü taşıdığını gösteriyor.



tik potansiyeli gösteriyor (Altbölüm 2.3'te HCl için olana benzeyen bir **elektrostatik potansiyel haritası**). Bu şekilden, BF_3 'ün, bor atomu üzerinde yoğunlaşmış önemli bir pozitif yük ve üç flor atomuna yerleşmiş negatif yüke sahip olduğu açıkça görülmektedir (bunu siz önceden kestirebilmelisiniz). (Bu yapılarıdaki mavi renkli kısımlar pozitif alanları, kırmızı renkli kısımlar ise bağıl negatif alanları gösterir.) Diğer taraftan, amonyak için olan yüzey elektrostatik potansiyel, negatif yükün amonyağın bağ yapmamış elektron çifti bölgesine yerleştiğini gösterir. Böylece, bu iki molekülün elektrostatik özellikleri bir Lewis asit–baz tepkimesi için çok uygundur. Bunların arasında beklenen tepkime gerçekleştiğinde amonyağın bağ yapmamış elektron çifti bor triflorürün bor atomuna atak yaparak borun değerlik kabuğunu doldurur. Şimdi bor atomu formal eksi yük taşıırken, azot atomu formal pozitif yük taşımaktadır. Bu yük ayrımı Şekil 3.1'de gösterilen ürünün, elektrostatik potansiyel yüzeyinde doğrulanmaktadır. Gerçek negatif yükün molekülün BF_3 kısmında, gerçek pozitif yükün ise azot atomu yakınlarında bulunduğuna dikkat ediniz.

Her ne kadar bunun gibi hesaplanmış elektrostatik potansiyel haritaları yük dağılımını ve molekül şekillerini iyice açıklasa da elektronegatifliği (Altbölüm 2.3) ve formal yükleri (Altbölüm 1.7) göz önünde bulundurarak, VSEPR modelleri (Altbölüm 1.16) ve orbital melezleşmesini (Altbölüm 1.12–1.14) kullanarak BF_4^- 'ün, NH_3 'ün ve bunların tepkime ürününün yapıları hakkında tahminde bulunarak aynı sonuca varabilmeniz önemlidir.



Organik kimyayı öğrenmek için gerekli olan bilgilerin temellerini atarken, yapının, formal yüklerin ve elektronegatifliğin çok iyi anlaşılma ihtiyacı yeterince vurgulanabilir.

- (a) Metil alkolün BF_3 ile
 (b) Metil klorürün AlCl_3 ile
 (c) Dimetil eterin BF_3 ile
 meydana gelen Lewis asit–baz tepkimelerine ait eşitliklerini yazınız.

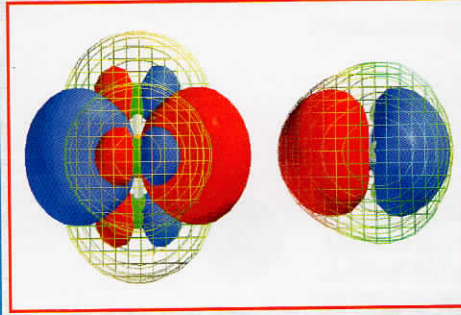
Problem 3.1

Aşağıdakilerden hangileri potansiyel Lewis asidi, hangileri potansiyel Lewis bazıdır?

Problem 3.2

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ (b) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$
 (c) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P:}$ (d) $:\text{Br:}^-$ (e) $(\text{CN})_3\text{B}$ (f) H:^-

Tepkimelerde HOMolar ve LUMolar



BF₃'ün LUMO'su (solda) ve NH₃'ün HOMO'su (sağda).

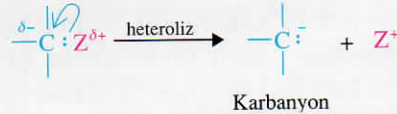
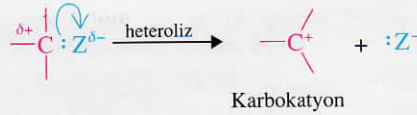


B_{F₃} için hesaplanan en düşük boş moleküler orbital (LUMO) üç boyutlu kırmızı ve mavi loblarla gösterilmiştir. LUMO olarak belirtilen hacmin büyük kısmı BF₃'ün *sp*² melezleşme durumundaki boş *p* orbitaline karşılık gelir (atomların oluşturduğu düzleme dik olarak yer alır). Bu orbital, BF₃, amonyağın atağına uğradığında elektron yoğunluğunun tamamlandığı (bağlanmanın olduğu) yerdir. BF₃'ün van der Waals yüzey elektron yoğunluğu file şeklinde belirtilmiştir. Yapıdan görüldüğü gibi, LUMO, elektron yoğunluk yüzeyinin ötesine uzanmaktadır ve böylece ona, tepkime için kolayca erişilebilir.

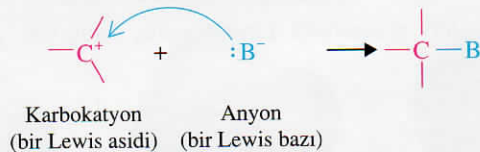
Amonyağın, ortaklaşmamış elektron çiftini içinde bulunduran, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) yapıda kırmızı ve mavi loblarla gösterilmiştir. Tepkime meydana geldiğinde amonyağın HOMO'sunun elektron yoğunluğu bor triflorürün LUMO'suna aktarılır. Bir molekülün HOMO'suyla bir diğerrinin LUMO'su arasındaki bu etkileşim, moleküler orbital açısından, tepkimelerin meydana geliş yoludur.

3.3 BAĞLARIN KARBONA HETEROLİZİ: KARBOKATYONLAR VE KARBANYONLAR

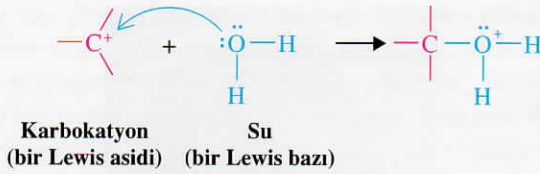
Bir bağı bir karbon atomuna heterolizi aşağıdaki iki iyondan birinin oluşumuna yol açabilir: **karbokasyon*** denilen karbon atomu üzerinde bir pozitif yük bulunan bir iyon veya **karbanyon** denilen, negatif yüklü bir karbon atomuna sahip bir iyon.



Karbokasyonlar elektronca eksiktir. Değerlik kabuklarında sadece altı elektron bulundurlar ve bundan dolayı Lewis asitleridirler. Bu açıdan BF₃ ve AlCl₃'e benzerler. Karbokasyonların çoğu kısa ömürlüdür ve oldukça etkindir. Bazı organik tepkimelerde ara ürün olarak yer alırlar. Karbokasyonlar, Lewis bazlarıyla, kararlı elektron oktetine (yani, bir soy gazın elektron dağılımına) ulaşması için gerekli olan elektron çiftlerini verebilen molekül veya iyonlarla hızlıca tepkime verirler.

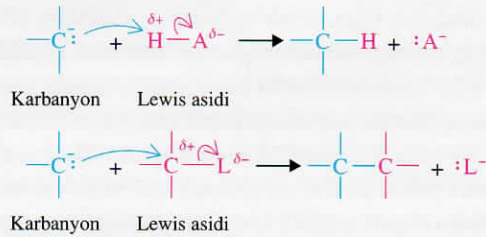


* Bazı kimyacılar karbokasyonları **karbonyum iyonu** olarak da adlandıırırlar. Bununla beraber bu eski terim daha fazla kullanımda kalmayacaktır, bu yüzden biz anlamı açık ve belirli olan *karbokasyon* terimini kullanacağız.



Karbokatyonların elektron arayan reaktifler olmalarından dolayı, kimyacılar bunları elektrofiller diye tanımlarlar. *Elektrofiller tepkimelerinde kendilerine kararlı değerlik elektron kabuğu sağlayacak olan ilave elektronlar arayan reaktiflerdir.* Proton dahil tüm Lewis asitleri elektrofillerdir. Proton, bir elektron çifti olarak helyumun değerlik kabuğunun konfigürasyonuna; karbokatyonlarsa neonun değerlik kabuğunun konfigürasyonuna ulaşırlar.

Karbanyonlar Lewis bazlarıdır. Tepkimelerinde elektron çiftlerini verebilecek, dolayısıyla negatif yüklerini nötrleştirecek, proton veya bir başka pozitif merkez ararlar. *Karbanyonlar gibi, proton veya bir başka pozitif merkez arayan reaktiflere nükleofiller* (çekirdek, İng. nucleus, bir atomun pozitif kısmı olduğundan) denir.



3.4 TEPKİMELERİN GÖSTERİMİNDE EĞRİ OKLARIN KULLANIMI

Önceki kısımlarda bir elektron çiftinin hareketini *eğri* bir *okla* gösterdik. Bu gösterim tipi organik kimyacılar tarafından, genellikle *bir tepkimede elektron akış yönünü* göstermek için kullanılır. Bununla birlikte, *eğri ok atomların hareketini göstermez.* Atomların elektron akışını takip ettikleri kabullenilir. Bir örnek olarak, hidrojen klorürün suyla tepkimesini ele alalım.



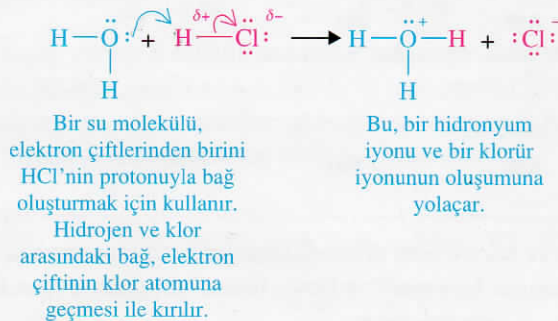
Eğri oklar, organik kimyayı öğrenmek için kullanacağınız en önemli araçlardan biridir.

Tepkime için bir Mekanizma

Tepkime:

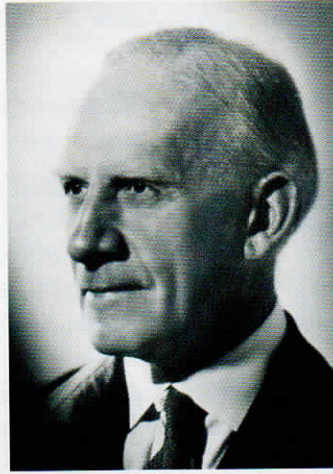


Mekanizma:



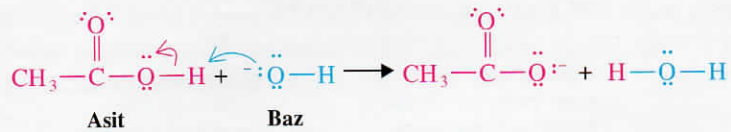
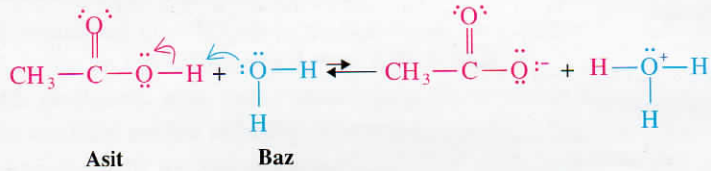
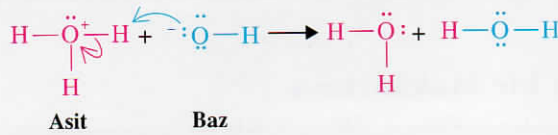
Eğri oklar, elektronlardan, bu elektronları alan atomlara doğru yönlendirilirler.

Sör Robert Robinson (1885-1975) elektron hareketlerini göstermek için "kırımlı oklar"ın kullandığı ilk makalenin yayınlanmasıyla itibar kazandı. (*J. Chem. Soc.* 1922, 121, 427-440). Robinson, 1947'de doğal ürünlerin sentezi ve biyogenesi üzerindeki çalışmasıyla Kimya Nobel Ödülünü aldı. Diğer başarılarının arasında strikninin yapısının aydınlatılması da vardır (Özel konu F).



Eğri ok, kovalent bağdan veya ortaklaşmamış elektron çiftinden (elektron yoğunluğunun daha fazla olduğu taraf) başlar ve elektron eksikliği olan tarafa doğru yönlendirilir. Burada su molekülünün bir hidrojen klorür molekülüyle çarpışması sırasında, HCl'nin protonuyla bir bağ oluşturmak üzere ortaklaşmamış elektron çiftlerinden birini (maviyle gösterilen) kullandığını görüyoruz. Oksijen atomunun negatif yüklü elektronlarının pozitif yüklü proton tarafından çekilmesiyle bu bağ oluşur. Oksijen ve proton arasındaki bağ oluşurken HCl'nin hidrojen-klor bağ kırıılır ve HCl'nin kloru daha önce kendini hidrojene bağlayan elektron çiftiyle birlikte ayrılır. (Böyle olmasaydı, protonun iki kovalent bağ yapmasıyla sonuçlanırdı ki şüphesiz bu proton için mümkün değildir.) Bu yüzden eğri okları, bağ bölünmelerini göstermek için de kullanıyoruz. Klora doğru yönelen ok, klorür iyonunun elektron çiftiyle ayrıldığını belirtir.

Aşağıdaki asit-baz tepkimeleri, eğri-ok gösteriminin kullanımına ait diğer örneklerdir.

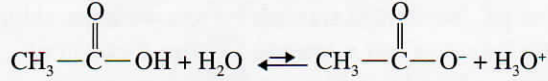


Problem 3.3 ➤ Dimetilamin ve bor triflorür arasında olabilecek tepkimeyi yazmak için eğri ok gösterimini kullanınız. Lewis asit ve Lewis bazını belirtiniz. Uygun formal yükleri belirleyiniz.

3.5 ASİTLERİN VE BAZLARIN KUVVETLERİ

K_a ve pK_a

HCl ve H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlere karşın asetik asit çok daha zayıf bir asittir. Asetik asit suda çözündüğünde aşağıdaki tepkime tamamlanmaz.



Deneyler, 0,1M asetik asit çözeltisinde, 25°C'da, asetik asit moleküllerinin sadece %1'inin su moleküllerine protonlarını aktararak iyonlaştıklarını göstermiştir.

3.5A Asitlik Sabiti, K_a

Asetik asitin sulu çözeltisinde meydana gelen tepkimenin bir denge tepkimesi olmasından dolayı onu denge sabiti ifadesiyle tanımlayabiliriz.

$$K_{\text{denge}} = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H][H_2O]}$$

Aslında seyreltik sulu çözeltiler için suyun derişimi sabittir ($\sim 55,5M$), bu yüzden denge sabiti ifadesini **asitlik sabiti** (K_a) adı verilen yeni bir sabit için yeniden yazabiliriz.

$$K_a = K_{\text{denge}} [H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$$

25°C'da asetik asitin, asitlik sabiti $1,76 \times 10^{-5}$ 'tir.

Suda çözülmüş her zayıf asit için benzer ifadeler yazabiliriz. Genelleştirilmiş, kuramsal bir asit (HA) için sudaki tepkime



dir ve asitlik sabiti ifadesi de

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

dır.

Ürün derişimlerinin payda, ayrıışmamış asit derişiminin ise paydada bulunmasından dolayı K_a 'nın **büyük değerleri asidin kuvvetli olduğu, küçük K_a değerleri ise asidin zayıf olduğu anlamına gelir**. Eğer K_a 10'dan daha büyük ise asit bütün pratik amaçlar için suda tamamiyle ayrıışmış olacaktır.



Formik asit (HCO_2H) için $K_a = 1,76 \times 10^{-4}$ 'tür. (a) Formik asitin 0,1M sulu çözeltisindeki hidronyum ve format iyonlarının (HCO_2^-) molar derişimi nedir? (b) Formik asitin yüzde kaç iyonlaşmıştır?

Problem 3.4

3.5B Asitlik ve pK_a

Kimyacılar genelde asitlik sabitini, K_a , onun negatif logaritması olarak, pK_a , ifade ederler.

$$pK_a = -\log K_a$$

Bu, hidronyum iyonunun derişiminin pH olarak ifade edildişinin benzeridir.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Asetik asit için pK_a 4,75'tir.

$$\text{pK}_a = -\log(1,76 \times 10^{-5}) = -(-4,75) = 4,75$$

Asitlik kuvveti ve pK_a büyüklüğü arasında bir ters orantının olduğına dikkat ediniz. **pK_a değeri ne kadar büyükse asit o oranda zayıftır.** Örneğin pK_a 'sı 4,75 olan asetik asit pK_a 'sı 0 olan ($K_a = 1$) triflorasetik asitten zayıftır. Hidroklorik asit, $\text{pK}_a = -7$ ($K_a = 10^7$), triflorasetik asitten çok daha kuvvetli asittir. (Bir pozitif pK_a 'nın bir negatif pK_a 'dan daha büyük olduğunu biliyoruz.)



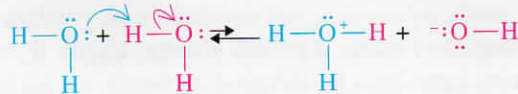
$$\begin{array}{ccc} \text{pK}_a = 4,75 & \text{pK}_a = 0 & \text{pK}_a = -7 \\ \text{Zayıf asit} & & \text{Çok kuvvetli asit} \end{array}$$



Çizelge 3.1'de seçilmiş bazı asitlerin, baz olarak suya göre pK_a değerleri listelenmiştir. Çizelgenin orta pK_a aralığındaki değerler doğruluğı en yüksek olanlardır, çünkü bunlar sulu çözeltide ölçülebilirler. Çizelgenin üst kısmında yer alan çok kuvvetli asitler ve alttaki çok zayıf asitler için pK_a değerlerinin belirlenmesi için özel yöntemler kullanılmalıdır.* Bu nedenle bu çok kuvvetli ve çok zayıf asitler için olan pK_a değerleri yaklaşıktır. Bu kitapta ele alınacak olan bütün asitlerin kuvvetleri etan (çok zayıf asit) ve HSbF_6 (o kadar kuvvetli bir asit ki ona "süper asit" denir) arasında olacaktır. Çizelge 3.1'i incelerken, asitliklerin ne kadar geniş bir aralığı (10^{62} çarpanı ifade eder) kapsadığına dikkat ediniz.

Problem 3.5 ➤ (a) Bir asidin (HA) K_a 'sı 10^{-7} 'dir. Bu asidin pK_a 'sı nedir? (b) Bir başka asidin (HB) K_a 'sı 5'tir; pK_a 'sı nedir? (c) Hangisi daha kuvvetli asittir?

Suyun kendisi zayıf asittir ve asitler ve bazların yokluğunda bile kendi kendine iyonlaşmaya uğrar.



Saf suda, 25°C'da, hidronyum ve hidroksit iyonlarının derişimi $10^{-7}M$ '(a) eşittir. Saf suda suyun derişimi 55,5M olduğundan su için K_a 'yı hesaplayabiliriz.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{(55,5)} = 1,8 \times 10^{-16} \quad \text{pK}_a = 15,7$$

Problem 3.6 ➤ Hidronyum iyonunun (H_3O^+) pK_a 'sının Çizelge 3.1'de verildiğı gibi -1,74 olduğunu hesaplamaları göstererek kanıtlayınız.

* Hidronyum iyonundan kuvvetli asitler ve hidroksit iyonundan daha kuvvetli bazlar suyla tamamen tepkimeye girer (bkz. 3.2A ve 3.14). Bu yüzden bu asitler için suda asitlik sabiti ölçümü yapılamaz. Başka çözümler ve özel teknikler kullanılır, ancak biz bu yöntemlere burada yer vermeyeceğiz.

Çizelge 3.1 Seçilmiş Asit ve Bunların Konjuge Bazlarının Bağlı Kuvvetleri

| | Asit | Yaklaşık pK_a | Konjuge Baz | |
|------------------|---|-----------------|-------------------------------------|-----------------|
| En Kuvvetli Asit | HSbF_6 | < -12 | SbF_6^- | En Zayıf Baz |
| | HI | -10 | I^- | |
| | H_2SO_4 | -9 | HSO_4^- | |
| | HBr | -9 | Br^- | |
| | HCl | -7 | Cl^- | |
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ | $-6,5$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | |
| | $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$ | $-3,8$ | $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ | |
| | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}^+$ | $-2,9$ | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ | |
| | CH_3OH_2^+ | $-2,5$ | CH_3OH | |
| | H_3O^+ | $-1,74$ | H_2O | |
| | HNO_3 | $-1,4$ | NO_3^- | |
| | $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ | $0,18$ | CF_3CO_2^- | |
| | HF | $3,2$ | F^- | |
| | H_2CO_3 | $3,7$ | HCO_3^- | |
| | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | $4,75$ | CH_3CO_2^- | |
| | $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ | $9,0$ | $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ | |
| | NH_4^+ | $9,2$ | NH_3 | |
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | $9,9$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ | |
| | HCO_3^- | $10,2$ | CO_3^{2-} | |
| | CH_3NH_3^+ | $10,6$ | CH_3NH_2 | |
| | H_2O | $15,7$ | OH^- | |
| | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 16 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ | |
| | $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ | 18 | $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ | |
| | CH_3COCH_3 | $19,2$ | $^-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | |
| | $\text{HC}\equiv\text{CH}$ | 25 | $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ | |
| | H_2 | 35 | H^- | |
| | NH_3 | 38 | NH_2^- | |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | 44 | $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ | |
| En Zayıf Asit | CH_3CH_3 | 50 | CH_3CH_2^- | En Kuvvetli Baz |

Artan asit kuvveti

Artan baz kuvveti

3.5C Bazların Kuvvetlerinin Öngörülmesi

Buraya kadar ki yaptığımız tartışmalarda sadece asitlerin kuvvetine değindik. Bu, doğal olarak, bizi bazların kuvvetlerinin belirlenmesi ilkesine götürür. Bu ilke basitçe, **asit ne kadar kuvvetli ise onun konjuge bazı o kadar zayıftır** şeklinde belirtilir.

Bu nedenle, **bir bazın kuvvetini onun konjuge asidinin pK_a 'sıyla ilişkilendirebiliriz. Konjuge asidin pK_a 'sı ne kadar büyükse baz o oranda kuvvetlidir.** Aşağıdaki örneği ele alalım:

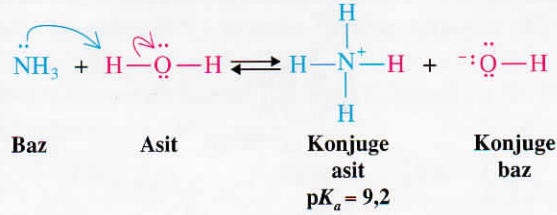


Konjuge asit–baz ilişkisi baz kuvvetinin tahmini için çok yararlı bir araçtır.

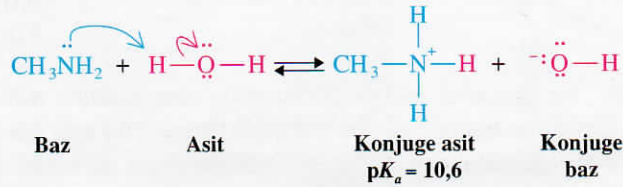
| | | |
|----------------------------|--|--------------------------------------|
| Artan baz kuvveti | | |
| Cl^- | CH_3CO_2^- | OH^- |
| Çok zayıf baz | | Kuvvetli baz |
| konjuge asidin pK_a | Konjuge asidin pK_a | konjuge asidin pK_a |
| sı (HCl) = -7 | sı ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) = $4,75$ | sı (H_2O) = $15,7$ |

Hidroksit iyonunun bu üç bazdan en kuvvetlisi olduğunu görüyoruz, çünkü onun konjuge asidi olan su en zayıf asittir. (Suyun, en büyük pK_a 'ya sahip olduğundan, en zayıf asit olduğunu biliyoruz.)

Aminler, amonyak gibi zayıf bazlardır. Amonyakın suda çözünmesiyle aşağıdaki denge oluşur.



Metilaminin suda çözünmesiyle benzer denge kurulur.



Yine, bu maddelerin bazikliklerini onların konjuge asitlerinin kuvvetiyle ilişkilendirebiliriz. Amonyum iyonu, NH_4^+ , amonyakın konjuge asididir. Amonyum iyonunun pK_a 'sı 9,2'dir. Metilaminin konjuge asidi CH_3NH_3^+ iyonudur. Bu iyonun, metilaminyum iyonu denir, pK_a 'sı 10,6'dır. Metilaminin konjuge asidi amonyakın konjuge asidinden daha zayıf bir asit olduğundan metilaminin amonyaktan daha kuvvetli baz olduğu sonucuna varabiliriz.

Problem 3.7 ➤ Anilinyum iyonunun ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$) pK_a 'sı 4,6'dır. Buna göre anilinin metilaminden daha kuvvetli baz olup olmadığına karar veriniz.

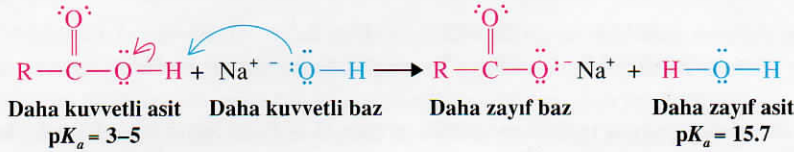
3.6 ASİT-BAZ TEPKİMELERİNİN SONUCUNU ÖNGÖRME

Çizelge 3.1'de, bir seri temsili bileşiğin yaklaşık pK_a değerleri verilmiştir. Çizelge 3.1'deki pK_a değerlerinin hepsini ezberlemeniz beklenmemekle birlikte sıkça karşılaşılan bazı asit ve bazların genel asitlik ve bazlık sırasını öğrenmeye başlamanız iyi olur. Çizelge 3.1'de verilen örnekler kendi sınıf veya fonksiyonel grup temsilcileridir. Örneğin, asetik asitin pK_a 'sı 4,75'tir ve genelde karboksilik asitlerin pK_a 'ları bu değere yakındır (pK_a aralığı = 3–5). Etil alkol bir alkol örneği olarak verilmiştir ve alkoller genelde etil alkolünkine yakın pK_a değerlerine sahiptirler (pK_a aralığı = 15–18) ve böyle devam eder. (İstisnalar tabi ki var, ve ilerledikçe bunların neler olduğunu göreceğiz).

Şimdi, sıkça karşılaşılan asitlerin bağlı asitlik sırasını öğrenerek, bir asit–baz tepkimesinin yazıldığı gibi gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini öngörebileceksiniz.

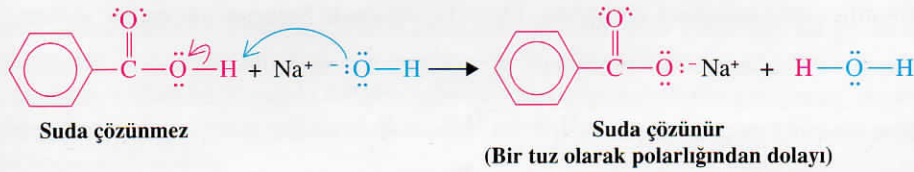
Uygulamada genel ilke şudur: **Asit-baz tepkimeleri daima daha zayıf asit ve daha zayıf bazın oluşumu yönünde meydana gelir.** Bunun sebebi bir asit-baz tepkimesinin sonucunun bir dengenin konumuyla belirleniyor olmasıdır. Bu nedenle asit-baz tepkimelerinin **denge kontrollü** olduğu söylenir ve denge kontrollü tepkimeler daima en kararlı (en düşük potansiyel enerjili) türlerin oluşumu yönünü yeğler. Daha zayıf asit ve daha zayıf baz, daha kuvvetli asit ve daha kuvvetli bazdan daha karardır (daha düşük potansiyel enerjilidir).

Bu ilkeyi kullanarak bir karboksilik asidin (RCO_2H) sulu NaOH ile aşağıdaki şekilde tepkime vereceğini öngörebiliriz, çünkü bu tepkime daha zayıf asit (H_2O) ve daha zayıf bazın (RCO_2^-) oluşumuna sebep olacaktır.

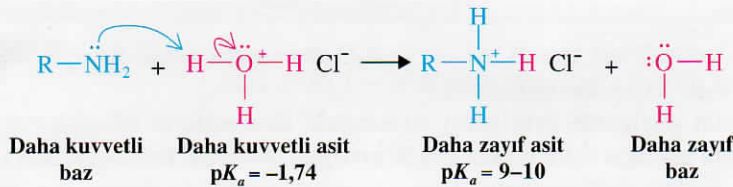


İki asidin pK_a değerleri arasında büyük bir fark olmasından dolayı dengenin konumu iyice ürünlerin oluşumuna doğru kayacaktır. Buna benzer durumlarda tepkimeyi, bir denge tepkimesi bile olsa genellikle tek yönlü bir okla gösteririz.

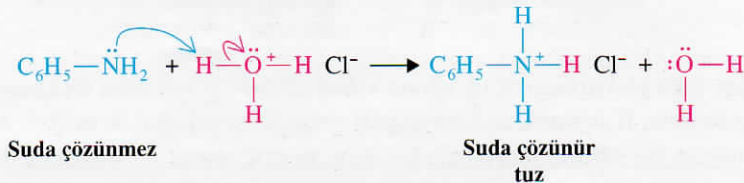
Asetik asitin ve beş karbondan daha az karbon atomu içeren diğer karboksilik asitlerin suda çözünmelerine rağmen, daha büyük molekül kütleli pek çok karboksilik asit suda fark edilebilir bir çözünürlüğü sahip değildir. Ancak asitliklerinden dolayı *suda çözünmeyen karboksilik asitler sulu sodyum hidroksitte* çözünürler; bunlar suda çözünen sodyum tuzları vermek üzere tepkimeye girerek bunu gerçekleştirirler.



Aminlerin sulu hidroklorik asitle aşağıdaki şekilde tepkime verebileceklerini de öngörebiliriz.



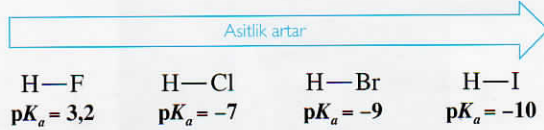
Metilamin ve düşük molekül kütleli aminlerin pek çoğu suda çözünürken, anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) gibi daha büyük molekül kütleli aminlerin suda çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla birlikte, *suda çözünmeyen bu aminler, hidroklorik asitte*, asit-baz tepkimeleri sonucu çözünebilir tuzlara dönüştüklerinden *kolayca çözünürler*.



Asit-baz tepkimelerinin sonucunun tahmini için bir genel ilke

3.7 YAPI VE ASİTLİK ARASINDAKİ İLİŞKİ

Bir asidin kuvveti, ondan bir protonunun ayrılabilmesine ve bir baza aktarılabilmesine bağlıdır. Protonun uzaklaştırılması protonun yer aldığı bağı kırmayı ve konjuge bazı elektiriksel olarak daha negatif yapmayı gerektirir. *Periyodik çizelgenin bir düşey sütunun-daki elementlerin bileşiklerini karşılaştırdığımızda, protonla yaptıkları bağın kuvvetinin belirleyici olduğunu görürüz.* Hidrojen halojenürlerin asitlikleri buna bir örnek oluştu-rur.

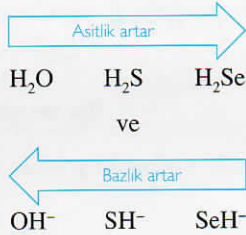


Düşey sütunda aşağıya inildikçe asitlik artar: H—F en zayıf H—I ise en kuvvetli asittir. Önemli bir faktör H—X bağının kuvvetidir: bağ ne kadar *kuvvetli* ise asit o ka-dar *zayıftır*. H—F bağı en kuvvetli H—I bağı ise en zayıf olanıdır.

HI , HBr ve HCl , kuvvetli asitler olduklarından *bunların konjuge bazlarının* (I^- , Br^- , Cl^-) *tamamı zayıf bazlardır*. Florür iyonu oldukça fazla baziktir. Halojenür iyon-larının bazlığı aşağıdaki şekilde artar.



Periyodik çizelgenin diğer düşey sütunlarında da asitlik ve bazlığın aynı değişme eğilimine sahip olduğunu görüyoruz. Örneğin, oksijenle başlayan sütunu ele alalım:



Burada en kuvvetli bağ O—H bağıdır ve H_2O da en zayıf asittir; Se—H bağı en zayıf bağıdır ve H_2Se ise en kuvvetli asittir.

Periyodik çizelgenin aynı yatay sırasındaki elementlerin bileşiklerini karşılaştırdığımızda asitliğin soldan sağa doğru arttığını görürüz. Bağ kuvvetleri kabaca ay-nıdır ve *hidrojene bağlı atomun elektronegatifliği belirleyici faktör olur*. Bu atomun elektronegatifliği asitliği iki yoldan etkiler. Protonla olan bağın polarlığını ve proton ay-rıldığında oluşan anyonun (konjuge bazın) bağıl kararlılığını etkiler. H—A ve H—B olarak varsayılan iki asidi karşılaştıralım.



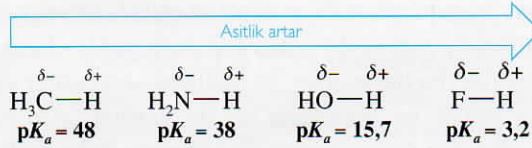
A'nın B'den daha elektronegatif olduğunu kabul edelim. A'nın daha elektronegatif ol-ması (A) atomunun B atomundan daha negatif olmasına sebep olacak ve H—A 'nın hid-rojeni (protonu) H—B 'nin hidrojeninden daha pozitif olacaktır. Böylece, H—A 'nın

protonu daha gevşek tutulacak ve daha kolay ayrılarak bir baza daha kolay aktarılacaktır. A'nın daha elektronegatif olması negatif yükü, A'nın B'den daha kolay taşıyacağı anlamına da gelir ve A^- anyonu B^- anyonundan daha kararlı olacaktır. Bu nedenle $H-A$ daha kuvvetli asit olacaktır.

Bu etkinin bir örneğini CH_4 , NH_3 , H_2O ve HF bileşiklerinin karşılaştırdığımızda görebiliriz. Bu bileşiklerin tümü birinci sıra elementlerinin hidrürleridir ve elektronegatiflik, periyodik çizelgenin bir sırasında soldan sağa doğru artar (bkz. Çizelge 1.2).

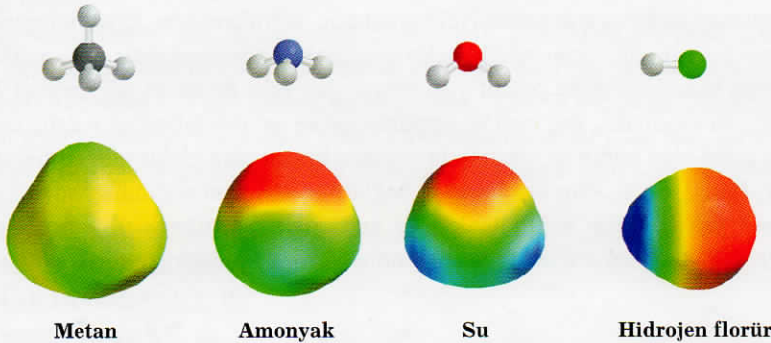


Flor en elektronegatif olduğundan, $H-F$ bağı en fazla polarlanmıştır ve $H-F$ 'deki proton en pozitifdir. Bu nedenle, $H-F$ en kolay proton kaybeder ve en asidiktir:



pK_a 'lar ve bir Asit-Baz Tepkimesi

Bu bileşiklerin elektrostatik potansiyel haritaları, elektronegatifliği ve hidrojenle olan bağların artan polarlanmasına dayanan bu eğilimi doğrudan gösteriyor (Şekil 3.2). Metanın hidrojenlerinde pozitif yük (maviye doğru kayan rengin miktarıyla belirtilen) hemen hemen hiç belirli değildir. Amonyakın hidrojenlerinde ise çok az pozitif yük vardır. Bu durum, karbon ve azotun zayıf elektronegatiflikleri ve bundan dolayı da metan ve amonyakın aşırı zayıf asitler olmalarıyla uyumludur (pK_a 'ları sırasıyla 48 ve 38'dir). Su hidrojenlerinde önemli bir pozitif yük görülmekte (pK_a 'sı amonyakinkinden 20 birim daha düşük) ve hidrojen florür, hidrojenlerinde açıkça en fazla miktarda pozitif yük taşımaktadır (pK_a 3,2), bu da kuvvetli asitliğe sebep olur.



Şekil 3.2 Periyodik çizelgenin birinci sırasında soldan sağa doğru olan elementler arasındaki artan elektronegatifliğin etkisi metan, amonyak, su ve hidrojen florür için olan bu elektrostatik potansiyel haritalarında açıkça görülmektedir.

HF 'nin en kuvvetli asit olmasından dolayı, onun konjuge bazı olan florür iyonu (F^-) en zayıf baz olacaktır. Flor en elektronegatif atomdur ve negatif yükü en kolay barındırır.

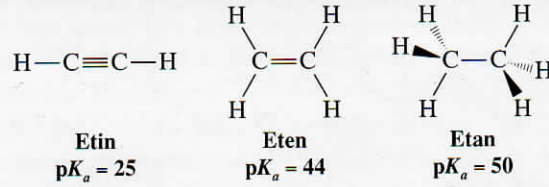


Metanür iyonu (CH_3^-) bu dördü arasında en az kararlı olan anyondur, çünkü karbon en az elektronegatif element olarak negatif yükü almaya en yatkındır. Metanür iyonu bu

yüzden en kuvvetli bazdır. [Bir **karbanyon** olan metanür iyonu ve amit iyonu (NH_2^-), oldukça zayıf asitlerin konjuge bazları olduklarından son derece kuvvetli bazlardır. Bu güçlü bazların bazı kullanımlarını Altbölüm 3.14'te tartışacağız].

3.7A Melezleşmenin Etkisi

Etinin protonları eteninkilerden daha asidik, eteninkiler ise etaninkilerden daha asidikdir.

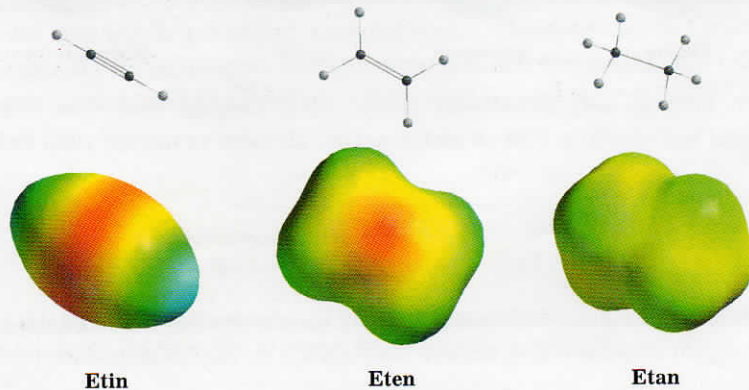


Bu asitlik sırasını, her bir bileşikteki karbon atomunun melezleşme durumuna dayandırarak açıklayabiliriz. $2s$ Orbitallerinin elektronları $2p$ orbitallerinin elektronlarından daha düşük enerjilidir, çünkü $2s$ orbitallerindeki elektronlar ortalama olarak, çekirdeğe $2p$ orbitallerinin elektronlarından çok daha yakın olacak şekilde yönelmişlerdir. (Orbitallerin şekillerini düşününüz: $2s$ orbitalleri küreseldir ve çekirdek bunların merkezindedir; $2p$ orbitalleri ise çekirdeğin her iki tarafında olan ve uzaya doğru uzayan loblara sahiptir.) Bundan dolayı, melez orbitallerinin **daha fazla s karakterine sahip olması, anyonun elektronlarının, ortalama olarak, daha düşük enerjili olacağı ve anyonun da daha kararlı olacağı anlamına gelir**. Etinin $\text{C}-\text{H}$ bağlarının sp orbitalleri %50 s karakterindedir (bir s ve bir p orbitalinden oluştukları için), etenin sp^2 orbitalleri %33,3 s karakterinde, etanın sp^3 orbitalleri ise sadece %25 s karakterindedir. Aslında bu, etinin sp karbon atomlarının, etenin sp^2 karbon atomları ve etanın sp^3 karbon atomlarına kıyasla daha elektronegatifmiş gibi davrandığı anlamına gelir. (Hatırlayınız: Elektronegatiflik, atomların bağ elektronlarını çekirdeklerine yakın tutma kabiliyetinin ölçüsüdür ve elektronların çekirdeğe daha yakın olması atomları daha kararlı kılar.)

Melezleşmenin asitlik üzerine olan etkisi, Şekil 3.3'te gösterilen etin, eten ve etan için hesaplanan elektrostatik potansiyel haritalarda doğrulanmıştır. Etin hidrojenleri üzerinde biraz pozitif yük (mavi renkle belirtilen) açıkça görülmektedir ($\text{p}K_a = 25$), ancak eten ve etan hidrojenlerinde pozitif yük yoktur (her ikisi de etinin $\text{p}K_a$ 'sından 20 birim büyük $\text{p}K_a$ 'lara sahiptir). Bu, eten ve etandaki sp^2 ve sp^3 orbitallerinden daha fazla s karakterine sahip olan etinin sp orbitalinin oldukça büyük olan elektronegatifliğiyle uyum içindedir. [Şekil 3.3'te, etin ve etenin π bağlarının elektron yoğunluğundan kaynaklanan negatif yük (ilgili π bağ bölgelerinde kırmızıyla belirtilmiştir) de bellidir. Etinin üçlü bağındaki elektron yoğunluğunun silindirik simetrisine dikkat ediniz. Etinin π ba-



Şekil 3.3 Etin, eten ve etanın elektrostatik potansiyel haritaları.



ğında, ikili bağın üst tarafında görülene tamamlayıcı olarak altta kalan yüzeyde de yüksek elektron yoğunluklu bir bölge bulunmaktadır.]

Şimdi etin, eten ve etanın bağıl asitlik sırasının her bir bileşikteki karbon atomlarının etkin elektronegatiflikleriyle nasıl paralel olduğunu görebiliriz:

Hidrokarbonların Bağıl Asitlikleri



En elektronegatif olan etinin *sp* melezleşmiş karbon atomu, hidrojenlerinin en pozitif olmasına yol açarak C—H bağıını en fazla polarize eder. Bundan dolayı, etin, bazlara en kolay proton verir. Aynı şekilde, etinür iyonu en zayıf bazdır, çünkü etinin daha elektronegatif karbon atomu eksi yükü en iyi şekilde kararlı kılabilir.

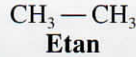
Karbanyonların Bağıl Bazlığı



Burada yapılan açıklamaların, HF, H₂O, NH₃ ve CH₄'ün bağıl asitlikleriyle ilgili yapılarla aynı olduğuna dikkat ediniz.

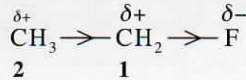
3.7B İndüktif Etkiler

Etanın karbon–karbon bağı, bağın her iki ucunda iki eşdeğer metil grubu bulunduğu için tam olarak apolardır.



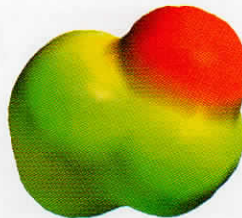
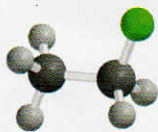
Bu C—C bağı polar değildir.

Ancak, etil florürdeki karbon–karbon bağı için durum böyle değildir.



Bağın flor atomuna yakın olan ucu diğerinden daha pozitifdir. Karbon–karbon bağının bu polarlanması flor atomunun doğal elektron çekme yeteneğinden (elektronegatifliğinden dolayı) kaynaklanır, bu çekim *uzaydan ve molekülün bağları boyunca* iletilir. Kimyacılar bu çeşit bir etkiyi **indüktif etki** olarak tanımlarlar. Burada gördüğümüz indüktif etki **elektron–çekendir**, ancak ileride indüktif etkinin **elektron–salıveren** de olabileceğini göreceğiz. *İndüktif etkiler sübstitüentten olan mesafe arttıkça zayıflar*. Burada, flor atomunun **C1** üzerinde oluşturduğu pozitif yük **C2** üzerinde oluşturduğundan daha fazladır, çünkü flor **C1**'e daha yakındır.

Şekil 3.4 etil florürün (floroetan) gerçek dipol momentini göstermektedir. Eşlik eden hesaplanmış elektrostatik potansiyel haritasında elektronegatif flor atomu etrafındaki negatif yükün dağılımı onun kırmızı renginden açıkça görülmektedir.



Şekil 3.4 Etil florür (floroetan): yapı, dipol moment ve yük dağılımı.

3.8 ENERJİ DEĞİŞİMLERİ

Kimyasal sistemlerin enerjilerinden ve moleküllerin bağıl kararlılıklarından sıkça bahsedeceğimiz için, burada kısa bir özet belki uygun olacaktır. *Enerji* iş yapma kapasitesi olarak tanımlanır. İki temel enerji türü **kinetik enerji** ve **potansiyel enerjidir**.

Kinetik enerji bir nesnenin hareketinden kaynaklanan enerjidir: nesnenin kütlesiyle hızının karesinin çarpımının yarısına eşittir (yani $\frac{1}{2}mv^2$).

Potansiyel enerji depolanmış enerjidir. Sadece nesneler arasında itme ve çekim kuvvetleri olduğunda vardır. Birbirine bir yayla bağlı iki top (Altbölüm 2.16'da infrared spektroskopisini tartışırken kovalent bağlar için bir benzerini kullanmıştık) yay gerildiğinde veya sıkıştırıldığında artan potansiyel enerjiye sahiptir (Şekil 3.5). Eğer yay gerilirse toplar arasında bir çekim kuvveti oluşacaktır. Yay sıkıştırılırsa bu kez bir itme kuvveti oluşacaktır. Her iki durumda da topların bırakılması potansiyel enerjinin (depolanmış enerji) kinetik enerjiye (hareket enerjisi) dönüşmesine sebep olacaktır.

Kimyasal enerji potansiyel enerjinin bir şeklidir. Moleküllerin farklı parçaları arasındaki elektriksel itme ve çekme kuvvetlerinden dolayı vardır. Çekirdekler elektronları çeker, çekirdekler birbirlerini iter ve elektronlar da birbirlerini iterler.

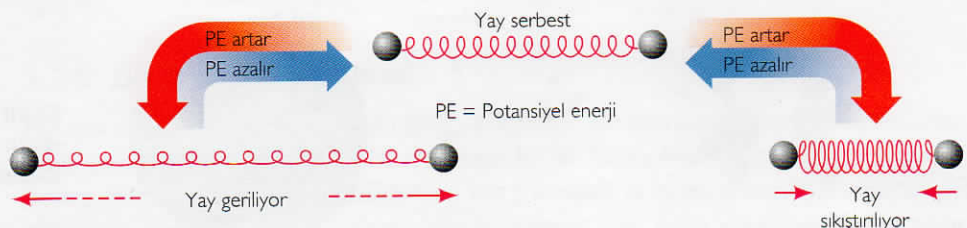
Bir maddenin içerdiği potansiyel enerjinin *mutlak* miktarını tanımlamak genelde pratik değildir (çoğu kez mümkün de değildir). Bu nedenle genelde onun *bağıl potansiyel enerjisini* düşünürüz. Bir sistemin bir diğerinden *daha fazla* veya *daha az* potansiyel enerjiye sahip olduğunu söyleriz.

Bu anlamda kimyacıların sıkça kullandıkları bir başka terim **kararlılık** ve **bağıl kararlılıktır**. **Bir sistemin bağıl kararlılığı onun bağıl potansiyel enerjisiyle ters orantılıdır. Daha fazla potansiyel enerjiye sahip olan bir nesne daha az kararlıdır.** Bir örnek olarak, karın bir dağın yamacında, yükseklerde bulunduğu ve bir vadinin tabanında açıkta bulunduğu bağıl potansiyel enerjisini ve bağıl kararlılığını ele alalım. Yerçekiminden dolayı, dağda yüksekteki kar *daha büyük potansiyel enerjiye sahiptir* ve vadideki kardan *çok daha az kararlıdır*. Dağ zirvesindeki karın daha büyük olan potansiyel enerjisi, bir çığın muazzam kinetik enerjisine dönüşebilir. Buna karşın, daha düşük potansiyel enerjisi ve daha büyük kararlılığıyla vadideki karın böyle bir enerji salıvermesi mümkün değildir.

3.8A Potansiyel Enerji ve Kovalent Bağlar

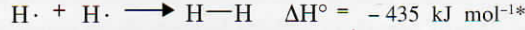
Atomlar ve moleküller tepkimeye girdiklerinde ısı olarak salıverilebilen potansiyel enerjiye (sıkça kimyasal enerji olarak adlandırılır) sahiptirler. Isının molekül hareketleriyle bağlantılı olmasından dolayı, ısı salıverilmesi potansiyel enerjinin kinetik enerjiye dönüşmesinin sonucudur.

Kovalent bağlar açısından en yüksek potansiyel enerjili hal, atomların birbirine hiç bağlı olmadıkları hal olan atomların serbest olduğu haldir. Bu doğrudur, çünkü bir kimyasal bağın oluşumuna daima atomların potansiyel enerjilerinde azalma eşlik eder (Şekil 1.7).



Şekil 3.5 Birbirini çeken veya iten nesneler arasında potansiyel enerji (PE) vardır. Yay hem gerildiğinde hem de sıkıştırıldığında, iki topun PE'si artar. ("Brady, J. E.; Humiston, G. E. *General Chemistry: Principles and structure*, 1st ed.; Wiley: New York, 1975; s18"den izin alınarak uyarlanmıştır.)

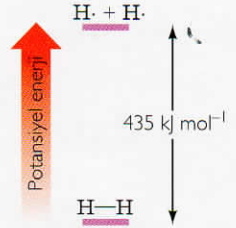
Bir örnek olarak hidrojen atomlarından hidrojen molekülünün oluşumunu ele alalım:



Kovalent bağ oluştuğunda atomların potansiyel enerjisi 435 kJ mol^{-1} kadar azalmıştır. Bu potansiyel enerji değişimi Şekil 3.6'da grafiksel olarak gösterilmektedir.

Moleküllerin bağlı potansiyel enerjilerini göstermek için uygun bir yolun, bunların bağlı **entalpilerini** veya **ısı içeriklerini**, H , vermekedir. (*Enthalpy*, *en* + Yunanca: ısıtmak anlamına gelen *thalpeinden* gelir). Bir kimyasal değişimde, reaktantların ve ürünlerin bağlı entalpilerindeki farka entalpi değişimi denir ve ΔH° ile simgelenir. [Bir niceliğin önündeki Δ (delta) genelde o nicelikteki fark veya değişimi ifade eder. Üstel olarak yer alan $^\circ$ ölçümlerin standart koşullarda yapıldığını belirtir.]

Anlaşma gereği ΔH° 'ın işareti **eksotermik** tepkimeler (ısı çıkaranlar) için negatiftir. **Endotermik** tepkimeler (ısı soğuranlar) ise pozitif ΔH° 'a sahiptirler. Tepkime ısısı, ΔH° , reaktantların ürünlere dönüşümünde, atomların entalpisindeki değişiminin ölçüsüdür. Eksotermik bir tepkime için ürün atomları, reaktantlarda olduklarından daha küçük entalpiye sahiptirler. Endotermik tepkimeler için tersi geçerlidir.



Şekil 3.6 Hidrojen atomlarının ve bir hidrojen molekülünün bağlı potansiyel enerjileri.

3.9 DENGESABİTİ VE STANDART SERBEST ENERJİ DEĞİŞİMİ ARASINDAKİ İLİŞKİ, ΔG°

Tepkimeye eşlik eden **standart serbest enerji değişimi**† (ΔG°) ile **denge sabiti arasında önemli bir ilişki vardır.**

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_{\text{denge}}$$

R gaz sabitidir ve $8,314 \text{ kJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'e eşittir. T ise kelvin (K) olarak mutlak sıcaklıktır.

Bu eşitlikle, **dengeye ulaşıldığında ürünlerin oluşumu lehine olan tepkimelerin eksi ΔG° değerli** olduklarını ve bunlar için denge sabitinin 1'den büyük olduğunu göstermek kolaydır. Yaklaşık 13 kJ mol^{-1} 'den daha negatif ΔG° değerine sahip tepkimeler için **tamamlanacakları** söylenir, bu, dengeye ulaşıldığında reaktantların hemen hemen tamamının (>%99) ürünlere dönüşeceği anlamındadır. Tersine, **pozitif ΔG° değerleri, denge sabitleri birden küçük olan ve dengede ürünlerin oluşumu tercih edilmeyen tepkimelere eşlik eder.** K_a bir denge sabiti olduğu için aynı şekilde ΔG° ile ilişkilidir.

Serbest-enerji değişimi (ΔG°) iki bileşenden oluşur, entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°). Bu üç termodinamik nicelik arasındaki ilişki şöyledir:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔH° 'ın tepkime sırasında meydana gelen bağ oluşumlarındaki değişimlere eşlik ettiğini görmüştük (Altbölüm 3.8). Eğer ürünlerde topluca çıkış maddelerinde olduğun-

* SI birimlerinde enerji birimi joule'dür, J, ve $1 \text{ kal} = 4,184 \text{ J}$ 'dür. (Böylece $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$.) Bir kilokalorilik (1000 kal) enerji 15°C 'daki 1 kg (1000g) suyun sıcaklığını bir derece arttırmak için gerekli ısı enerjisidir.

†Standart serbest-enerji'den ürünlerin ve reaktantların standart koşullarda alındıkları anlaşılır (gazlar için 1 atm , çözeltiler için $1M$). Serbest enerji değişimine sıkça, Yale Üniversitesi Matematik Fizik Profesörü J. Willard Gibbs'in 19. yüzyılın ikinci yarısında termodinamiğe yaptığı katkılardan dolayı, onun şerefine **Gibbs serbest-enerji değişimi** de denir.

dan daha kuvvetli bağlar oluşursa ΔH° negatif olacaktır (tepkime eksotermiktir). Tersi doğru ise, o zaman ΔH° pozitif olacaktır (endotermik tepkime). Bu nedenle, ΔH° 'ın negatif değeri ΔG° 'nin negatif olmasına katkıda bulunacak ve sonuçta ürün oluşumu tercih edilecektir. Bir asidin iyonlaşmasındaki daha az pozitif veya daha fazla negatif ΔH° değeri o asidi daha kuvvetli yapacaktır.

Entropi değişimleri bir sistemin bağıl düzenindeki değişikliklere eşlik eder. **Bir sistem ne kadar düzensiz ise entropisi o kadar fazladır.** Bu nedenle, pozitif bir entropi değişimi ($+\Delta S^\circ$) daima daha düzenli sistemden daha az düzenli bir sisteme geçişe eşlik eder. Negatif entropi değişimi ($-\Delta S^\circ$) ters sürece eşlik eder. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ eşitliğinde entropi değişimi (T ile çarpılmış) önünde eksi işareti vardır; bu, *pozitif entropi değişiminin (düzenliden düzensize) ΔG° 'ye negatif katkı yaptığı ve enerji açısından ürünlerin oluşumunun tercih edildiği* anlamına gelir.

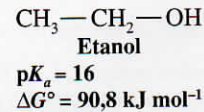
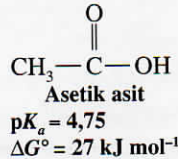
Reaktant moleküllerinin sayısının ürün moleküllerinin sayısına eşit olduğu (yani iki molekül ürün oluşturmak üzere iki molekülün tepkimeye girdiği) pek çok tepkime için entropi değişimi küçük olacaktır. Bu demektir ki; yüksek sıcaklıklar dışında (yüksek sıcaklık olması durumunda; ΔS° küçük olsa bile $T\Delta S^\circ$ terimi büyük olur) ürünlerin oluşumunun tercih edilip edilemeyeceğini büyük oranda ΔH° 'ın değeri belirleyecektir. Eğer ΔH° büyük ve negatif ise (tepkime eksotermik ise) tepkime dengede ürünlerin oluşumunu yeğleyecektir. Eğer ΔH° pozitif ise (tepkime endotermik ise) o zaman ürünlerin oluşumu tercih edilmeyecektir.

Problem 3.8 ➤ Aşağıdaki tepkimelerin her biri için entropi değişiminin, ΔS° , pozitif mi, negatif mi veya yaklaşık sıfır mı olacağını umarsınız? (Tepkimelerin gaz fazında meydana geldiklerini kabul ediniz.)
(a) $A + B \longrightarrow C$ (b) $A + B \longrightarrow C + D$ (c) $A \longrightarrow B + C$

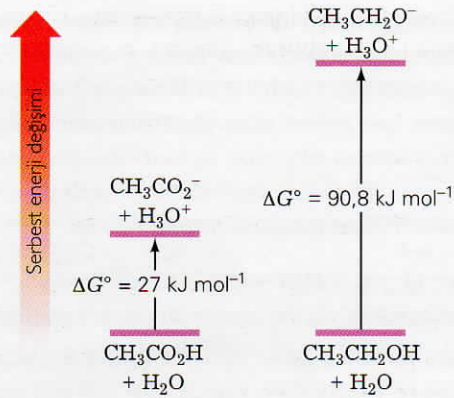
Problem 3.9 ➤ (a) $K_{denge} = 1$ bir olan tepkime için ΔG° değeri nedir? (b) $K_{denge} = 10$ olduğunda? (Denge sabitini on misli arttırmak için gerekli olan ΔG° değişimi, hatırlamak için uygun bir ifadedir.) (c) Bu tepkime için entropi değişiminin ihmal edilebilir (veya sıfır) olduğunu kabul ederek denge sabitinin on misli artırılması için gerekli ΔH° değişimi nedir?

3.10 KARBOKSİLİK ASİTLERİN ASİTLİĞİ

Karboksilik asitler ve alkollerin her ikisi de zayıf asitlerdir. Ancak, *karboksilik asitler karşılık gelen alkollerden çok daha fazla asidiklerdir*. Sübstitüe olmayan karboksilik asitlerin pK_a aralığı 3 – 5'tir; alkollerin pK_a 'ları ise 15-18 aralığındadır. Yaklaşık aynı molekül kısımlarına sahip ancak çok farklı asitlikte olan iki bileşiği, asetik asit ve etanolü ele alalım.



Asetik asitin pK_a 'sından ($pK_a = 4,75$), asetik asitin iyonlaşması için olan serbest enerji değişiminin pozitif ve 27 kJ mol^{-1} 'e eşit olduğu hesaplanabilir (Alt bölüm 3.9). Etanol için ($pK_a = 16$) ise iyonlaşma serbest enerji değişimi daha büyük ve $90,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir.



Şekil 3.7 Asetik asit ve etanolün iyonlaşmasına eşlik eden serbest enerji değişimlerini karşılaştıran bir diyagram. Etanol daha büyük pozitif serbest enerji değişimine sahiptir ve iyonlaşması fazla yeğlenmediğinden daha zayıf bir asittir.

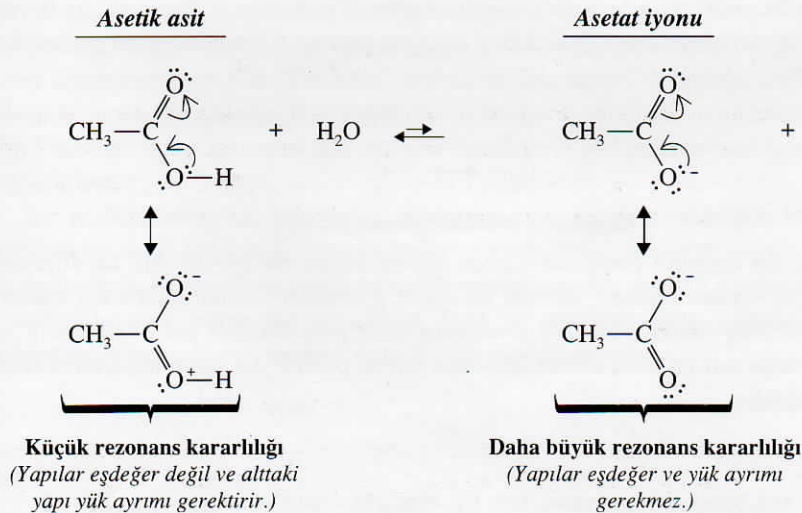
Bu değerler (bkz. Şekil 3.7) her iki bileşiğin de zayıf asit olduğunu ancak etanolün asetik asitten çok daha zayıf asit olduğunu göstermektedir.

Karboksilik asitlerin alkollere göre daha asidik oluşlarını nasıl açıklarız? Bunun için iki açıklama önerilmiştir, biri rezonans teorisinden kaynaklanan etkilere dayanan, (bu nedenle **rezonans etkileri** denen) ve diğeri ise **indüktif etkilere** dayanan açıklamadır (Altbölüm 3.7B). Her ne kadar iki etki de karboksilik asitlerin daha büyük olan asitliğine bir katkı sağlarsa da hangi etkinin daha önemli olduğu sorusu, ileride göreceğimiz gibi daha çözülememiştir.

3.10A Rezonans Etkilere Dayanan Açıklama

Yıllardan beri karboksilik asitlerin daha asidik oluşları, başlıca **karboksilat iyonunun rezonans kararlılığına** dayandırıldı. Bu açıklama rezonans teorisinin ilkelerine ihtiyaç duyar (Altbölüm 1.8). Buna göre, *molekül ve iyonlar iki veya daha fazla eşdeğer rezonans yapıyla (yani eşit kararlılıktaki rezonans yapılarla) gösterilebildiklerinde rezonansla kararlı kınırlar.*

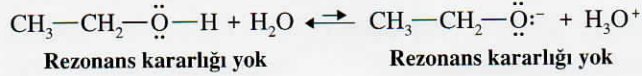
Bir karboksilik asit ve onun anyonu için ikişer rezonans yapı yazılabilir (Şekil 3.8); anyonun rezonans yapıları eşdeğer olduğundan ve yapıda zıt yüklerin ayrımı olmadığından, *anyonun rezonans kararlılığının daha fazla olduğu* kabul edilebilir. [Zıt yüklerin



Şekil 3.8 Asetik asit için yazılabilecek iki ve asetat iyonu için yazılabilecek iki rezonans yapı. Asetik asitin daha büyük olan asitliğinin rezonans açıklamasına göre, asetat iyonu için yazılan eşdeğer yapılar daha büyük rezonans kararlılığı sağlar ve iyonlaşma için olan pozitif enerji değişimini azaltır.

ayrılması enerji gerektirir ve ayrılmış yüklere sahip rezonans yapılar kararlılık sağlama-da yük ayırmaz yapılarından daha az önemli sayılırlar (Alt bölüm 13.5).] Bir karboksilik asitin anyonunun yüksek kararlılığı (asidin kendisine göre) anyonun serbest enerjisini düşürür, böylece, iyonlaşma için gerekli olan pozitif serbest enerji değişimi de azalır. Hatırlayınız: *Bir asidin iyonlaşması için olan serbest-enerji değişimini daha az pozitif (veya daha çok negatif) yapan her etken asidi daha kuvvetli yapar* (Alt bölüm 3.9).

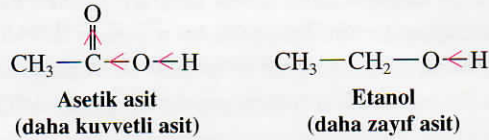
| Alkol ve anyonunu kararlı kılan rezonans yapılar yoktur.



Bir alkolün iyonlaşmasının pozitif serbest enerji değişimi rezonans kararlılığıyla azal-tılmaz ve bu da serbest enerji değişiminin karboksilik asit için olandan niçin çok daha büyük olduğunu açıklar. Sonuç olarak, bir alkol bir karboksilik asitten çok daha az asi-diktir.

3.10B İndüktif Etkiye Dayanan Açıklama

1986'da karboksilik asitlerin daha büyük olan asitliklerini açıklamada, karboksilat an-yonunun rezonans kararlılığının karboksilik asitlerin asitliğini açıklamada nispeten önem-siz olduğunu iddia eden farklı bir açıklama öne sürüldü. [Bununla beraber, rezonans asit türevlerinin diğer özelliklerini açıklar (bkz. Problem 3.10) ve bu sorgulanmadı.] Bu ye-ni açıklamaya göre, karboksilik asitlerin asitliğinden sorumlu en önemli faktör karbok-silik asidin **karbonil grubunun indüktif etkisidir**.^{*} Bu açıklamayı anlayabilmek için aynı iki bileşiği ele alalım.



Her iki bileşikte de O—H bağı, oksijen atomunun daha büyük elektronegatifliğin-den dolayı oldukça polarlanmıştır. Bu açıklamada, asetik asitin daha büyük olan asitli-ğinin anahtarı, karbonil grubunun (C=O grubu), etanolün karşılık gelen konumundaki CH₂ grubuyla karşılaştırıldığında daha kuvvetli olan elektron çekici indüktif etkisidir. Karbonil grubu oldukça fazla polarlanmıştır; karbonil grubunun karbonu büyük bir po-zitif yüke sahiptir, çünkü *aşağıdaki ikinci rezonans yapının toplam rezonans meleze kat-kısı önemlidir*.

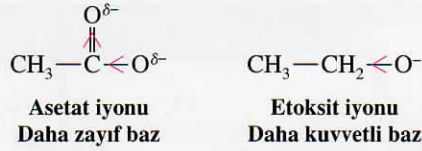


Karbonil grubunun rezonans yapıları

Asetik asitin karbonil grubunun karbon atomu büyük bir pozitif yük taşıdığından, kendi elektron-çeken indüktif etkisini hidroksil grubunun oksijen atomunun etkisine ekler; *bu birleşmiş etkiler, hidroksil protonunu alkol protonundan çok daha pozitif ya-par*. Karboksilik asit protonu üzerindeki daha büyük pozitif yük onun niçin daha kolay ayrıldığını açıklar.

^{*} Bkz. Siggel, M.R.; Thomas, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4360-4362. Siggel, M. R. F; Streitwieser, A. R., Jr.; Thomas, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8022-8028.

Karbonil grubunun elektron-çeken indüktif etkisi asetik asitten oluşan asetat iyonu-
nu da kararlı kılar ve bu nedenle asetat iyonu etoksit iyonundan daha zayıf bazdır.

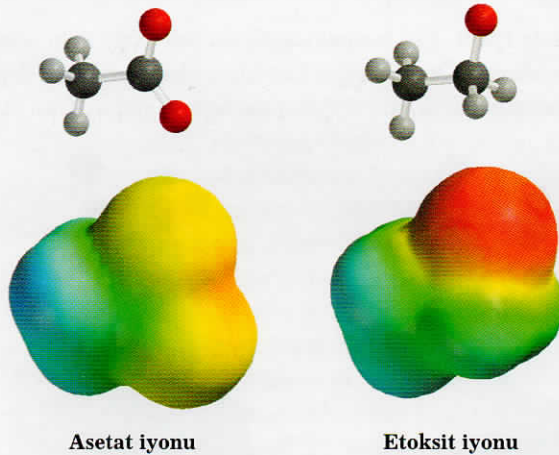


Asetat iyonunun, negatif yükü etoksit iyonundan daha iyi kararlı hale getirme yeteneği bu iki anyonun elektrostatik potansiyel haritalarından açıkça görülmektedir (Şekil 3.9). Etoksitle karşılaştırıldığında asetat anyonundaki negatif yük iki oksijen atomu üzerine düzgünce dağılmıştır, etanolde ise negatif yük (elektrostatik potansiyel haritada kırmızıyla belirtildiği gibi) oksijen atomunun üzerinde yerleşiktir. Negatif yükü daha iyi kararlı kılma yeteneği asetat iyonunun etoksitten daha zayıf baz olmasını sağlar (ve bundan dolayı onun konjuge asidi etanolden daha kuvvetlidir).

Yıllar önce karboksilik asitlerin daha büyük asitliklerinin açıklamasını rezonansla yapan G. W. Wheland, karbonil grubunun indüktif etkisinin önemli olabileceğini kabul etmiş fakat hangi etkinin, rezonans veya indüktif, daha önemli olduğuna karar vermenin zor olduğunu görmüştü. Bugün de bu zorluk devam ediyor. Bu iki etkinin bağlı önemi hakkında hararetli ve ilginç tartışmalar hala sürmektedir.*

Rezonans teorisi, bir karboksilik asidin asitliğinin en iyi açıklamasını sağlayabilir veya sağlayamaz, ancak, iki ilgili gerçeğe uygun bir açıklama getirir: Asetat iyonundaki karbon–oksijen bağ uzunlukları aynıdır ve asetat iyonunun oksijenleri eşit negatif yüklere sahiptir. Bu gerçekleri rezonansla açıklayınız.

Problem 3.10

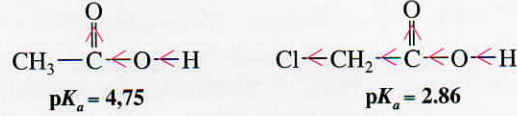


Şekil 3.9 Asetat ve etoksit anyonları için hesaplanmış elektrostatik potansiyel haritaları. Her ne kadar iki molekül aynı -1 net yük taşısalar da, asetat bu yükü iki oksijen üzerine dağıtarak daha iyi kararlı kılar.

* İndüktif etkilerin daha önemli olduğu temeline dayanan açıklama tartışılmaktadır. Bu tartışmalarla ilgilenenler, aşağıdaki makaleye ve onda verilen atıflara bakmalıdır. Bordwell, F. G.; A. V. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 8885-8889.

3.10C Diğer Grupların İndüktif Etkileri

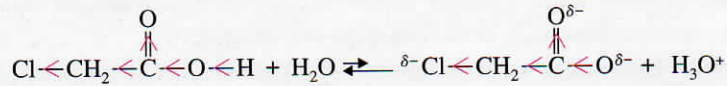
Diğer elektron çeken grupların asit kuvvetlendirici etkileri asetik asit ve kloroasetik asitin asitliklerini karşılaştırarak gösterilebilir.



Kloroasetik asitin daha büyük asitliği, kısmen elektronegatif klor atomunun ilave elektron-çeken indüktif etkisine bağlanabilir. Klorun indüktif etkisinin karbonil grubu ve oksijen atomununkine eklenmesi, kloroasetik asit protonunu asetik asit protonundan da daha pozitif yapar. Ayrıca proton kaybıyla oluşan kloroasetat iyonunu da *eksi yükü dağatarak* daha kararlı kılar (Şekil 3.10).



Bir asidin konjuge bazının değerlendirilmesi asit kuvvetini tahmin etmede bir araçtır.



Yükün dağılımı daima bir türü daha kararlı yapar ve şimdi bir kaç durumda gördüğümüz gibi, **bir asidin konjuge bazını kararlı kılan her etken, asidin kuvvetini artırır**. (Alt bölüm 3.11'de çözücüdeki entropi değişimlerinin de kloroasetik asitin artmış asitliğinin açıklanmasında önemli olduğunu göreceğiz.)

Problem 3.11

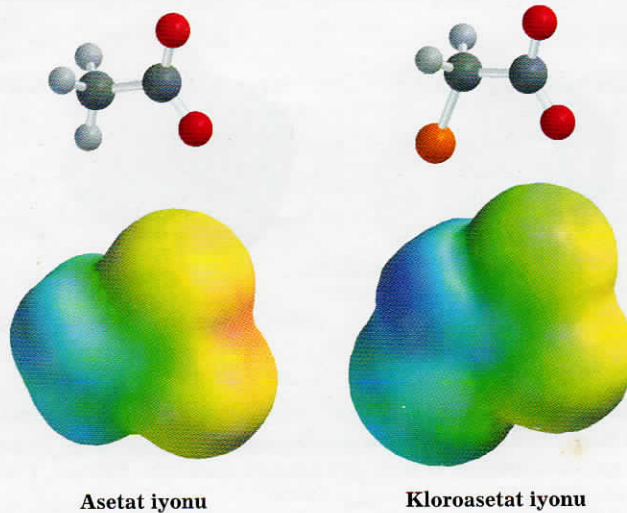
- Aşağıda verilenlerden hangisinin daha kuvvetli asit olmasını beklersiniz? Her bir durumda gerekçenizi açıklayınız.
- (a) $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ veya $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ (c) $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ veya $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$
 (b) $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ veya $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ (d) $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ veya $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$

3.11 ÇÖZÜCÜNÜN ASITLIK ÜZERİNE ETKİSİ

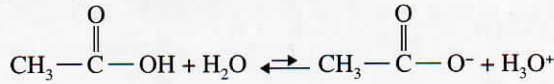
Çözücünün yokluğunda (yani, gaz fazında) asitlerin pek çoğu sulu çözeltilerde olduklarından çok daha zayıftırlar. Örneğin, gaz fazında asetik asitin pK_a değerinin yaklaşık 130 olduğu hesaplanmıştır ($K_a \sim 10^{-130}$)! Bunun nedeni şudur: Gaz fazında bir asetik



Şekil 3.10 Asetat ve kloroasetatin elektrostatik potansiyel haritaları, negatif yükü dağıtmada kloroasetat iyonunun nispeten daha büyük yeteneğe olduğunu göstermektedir.



asit molekülünün bir su molekülüne bir proton verdiğinde oluşan iyonlar zıt yüklü parçalardır ve bu parçalar ayrılmış olmak zorundadır.



Çözücüsüz ortamda ayrı kalmak zordur. Çözültide çözücü molekülleri iyonları sarar ve birbirlerinden ayırır, ayrıca gaz fazında olduğundan daha kolay ayrılmalarını sağlar ve onları kararlı kılar.

Su gibi bir çözücüde, **protik çözücü** denir, hidrojen bağları aracılığıyla sarmalama önemlidir (Altbölüm 2.14C). **Bir protik çözücü, oksijen ve azot gibi kuvvetlice elektronegatif bir elemente bağlı bir hidrojen atomuna sahip olmalıdır.** Bu nedenle protik çözücü molekülleri, bir asit veya onun konjuge bazının oksijen (veya azot) atomlarının ortaklaşmamış elektron çiftleriyle hidrojen bağı yapabilir, fakat her ikisini de eşit olarak kararlı kılmayabilir.

Örneğin asetik asitin sudaki iyonlaşmasını ele alalım. Su molekülleri hidrojen bağları oluşturarak hem ayrılmamış asetik asit moleküllerini ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), hem de onun anyonunu (CH_3CO_2^-) sarar. Ancak, CH_3CO_2^- ile olan hidrojen bağları, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ile olanlardan çok daha kuvvetlidir, çünkü su molekülleri negatif yük tarafından daha fazla çekilirler. Ayrıca bu farklı sarılmanın iyonlaşmaya eşlik eden entropi değişimi üzerine de önemli etkisi vardır. Herhangi bir türün sarılması, çözücünün entropisini azaltır. Çünkü, çözücü molekülleri çözünenin etrafını sardıklarında daha düzenli olurlar. CH_3CO_2^- 'nin sarılması daha kuvvetli olduğundan etrafındaki çözücü molekülleri daha düzenli olur. Bu nedenle, asetik asitin iyonlaşmasına ilişkin entropi değişimi (ΔS°) negatiftir. Bunun anlamı, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ eşitliğindeki $-T\Delta S^\circ$ terimi ΔG° 'a asit-zayıflatma yönünde olumlu katkı yapar. Gerçekte, Çizelge 3.2'den görüldüğü gibi, $-T\Delta S^\circ$ teriminin ΔG° 'a katkısı ΔH° 'ın katkısından fazladır ve asetik asitin iyonlaşmasında serbest enerji değişiminin pozitif olmasının (yeğlenmemesinin) sebebidir.

Altbölüm 3.10C'de kloroasetik asitin asetik asitten daha kuvvetli olduğunu gördük ve artan asitliğin sebebini elektron-çeken klor atomunun varlığıyla ilişkilendirdik. Çizelge 3.2, ΔH° ve $-T\Delta S^\circ$ 'ın her ikisinin de kloroasetik asitin iyonlaşmasını daha çok tercih edebileceklerini göstermektedir. (ΔH° 4,2 kJ mol⁻¹ daha negatif, $-T\Delta S^\circ$ ise 7 kJ mol⁻¹ daha az pozitifdir.) Daha büyük katkının entropi teriminden geldiği açıktır. Muhtemelen, klor atomu kloroasetat anyonunu kararlı kılarak, sarılmayla olan kararlılığa daha az ihtiyaç duymasına yol açar ve kloroasetat iyonunun çözücünün düzenlenmesine yol açan eğilimini daha az yapar.

3.12 BAZLAR OLARAK ORGANİK BİLEŞİKLER

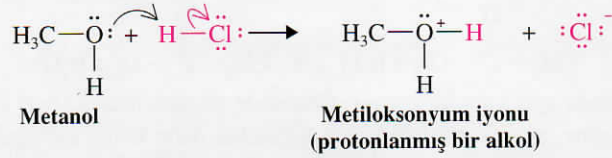
Eğer bir organik bileşik ortaklaşmamış bir elektron çifti taşıyan atom içeriyorsa, o potansiyel bir bazdır. Altbölüm 3.5C'de azot atomu üzerinde ortaklaşmamış elektron çifti olan bileşiklerin (yani aminlerin) baz olarak davrandıklarını gördük. Şimdi, oksijen atomu üzerinde ortaklaşmamış elektron çifti bulunduran organik bileşiklerin de aynı şekilde davrandığı bazı örnekleri ele alalım.

Çizelge 2.2 Asetik Asit ve Kloroasetik Asitin H₂O içerisinde, 25°C'daki Termodinamik Değerleri

| Asit | pK _a | ΔG° (kJ mol ⁻¹) | ΔH° (kJ mol ⁻¹) | $T\Delta S^\circ$ (kJ mol ⁻¹) |
|-------------------------------------|-----------------|--|--|---|
| CH ₃ CO ₂ H | 4,75 | +27 | -0,4 | +28 |
| ClCH ₂ CO ₂ H | 2,86 | +16 | -4,6 | +21 |

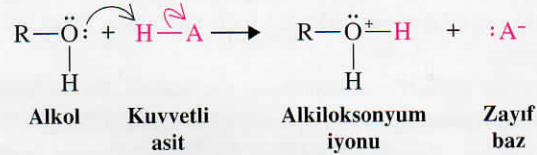
^a Çizelge, "Marc, J. *Advanced Organic Chemistry*; 3rd ed.: Wiley: New York, 1985; s 236'dan uyarlanmıştır.

Gaz halindeki HCl'nin metanolde çözülmesi, suyla olan tepkimeye (Alt bölüm 3.2A) çok benzeyen bir asit-baz tepkimesine yolaçar.

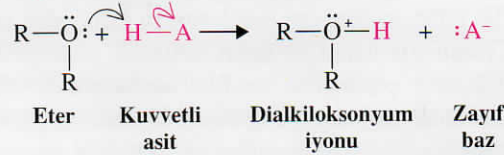


Alkolün konjuge asidine sıkça **protonlanmış alkol** denirse de, onu **alkiloksonyum iyonu** olarak adlandırmak çok daha uygundur.

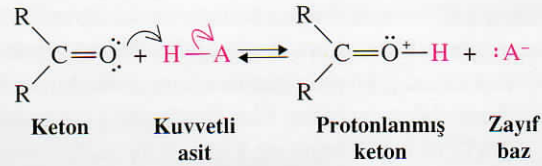
Alkoller, genelde böyle bir tepkimeyi, HCl, HBr, HI ve H₂SO₄ gibi kuvvetli asitlerin sulu çözeltileriyle etkileştirildiklerinde verirler.



Eterler de benzer tepkime verirler:

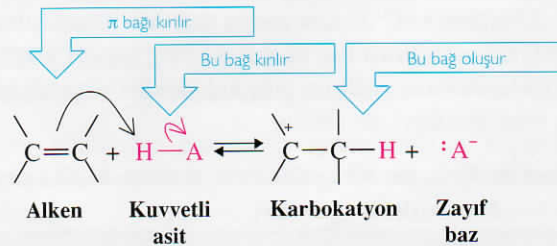


Karbonil grubu içeren bileşikler de kuvvetli asitler varlığında baz olarak davranırlar.



Buna benzeyen proton aktarma tepkimeleri, alkollerin, eterlerin, aldehitlerin, ketonların, esterlerin, amitlerin ve karboksilik asitlerin sıkça verdiği pek çok tepkimenin çoğu kez ilk basamağıdır. Bu protonlanmış ara ürünlerin bazıları için pK_a değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Ortaklaşılmamış elektron çiftine sahip bir atom, bir organik bileşiğe baziklik kazandıran tek yer değildir. Bir alkenin π bağı da aynı etkiyi yapabilir. Daha sonra, alkenlerin kuvvetli asitlerden proton alarak, aşağıdaki gibi tepkime verdikleri pek çok tepkime göreceğiz.



Bu tepkimede alkenin π bağının elektron çifti, alkenin bir karbonuyla kuvvetli asidin verdiği proton arasında bağ oluşturmak için kullanılmıştır. Bu süreçte iki bağı kırıldığı-

na dikkat ediniz: ikili bağın π bağıyla asidin protonu ve konjuge bazı arasındaki bağ. Bir yeni bağ oluşur: alkenin bir karbonu ve proton arasındaki bağ. Bu süreç, alkenin diğer karbonunu üç değerlikli, elektronca eksik ve pozitif formal yüklü yapar. Bu türden karbon içeren bileşiklere **karbokatyon** denir (Altbölüm 3.3).

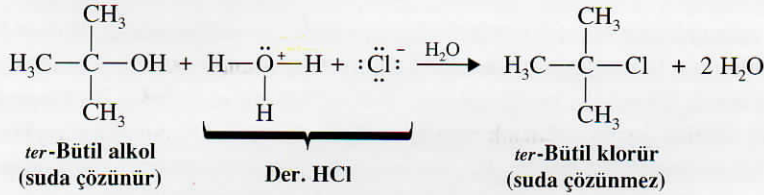
Oksijen, azot veya bir çoklu bağ içeren herhangi bir organik bileşiğin derişik sülfürik asitte çözüneceği genel bir kuraldır. Bu kuralın dayanağını açıklayınız.

Problem 3.12

3.13 BİR ORGANİK TEPKİMENİN MEKANİZMASI

Organik tepkime mekanizmalarını daha ciddi olarak Bölüm 6'da incelemeye başlayacağız. Şimdi örnek olarak, bu bölümde öğrendiklerimizi uygulamaya imkan sağlayacak ve aynı zamanda mekanizmaları göstermede kullanılan eğik okların kullanımına dair öğrendiklerimizi pekiştirecek bir mekanizma ele alalım.

ter-Bütil alkolün derişik (der.) sulu hidroklorik asitte çözülmesi, hemen *ter*-bütil klorür oluşumuna neden olur. Tepkime bir yer değıştirme tepkimesidir:



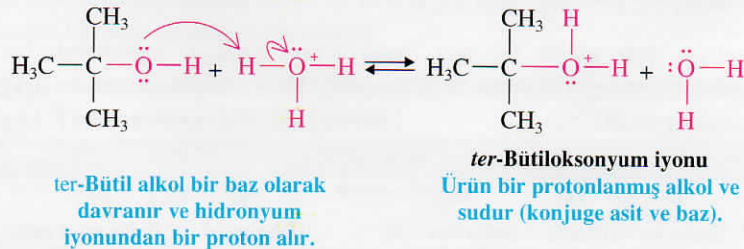
Gerçekten, deney yapıldığında bir tepkimenin meydana geldiği açıkça görülmektedir. *ter*-Bütil alkol sulu ortamda çözünür; ancak, *ter*-bütil klorür çözünmez ve bunun sonucunda balonda ayrı bir tabaka olarak sulu fazdan ayrılır. Sulu olmayan tabakayı ayırmak, damıtmayla saflaştırmak ve böylece *ter*-bütil klorür elde etmek kolaydır.

Daha sonra açıklanan önemli deliller tepkimenin aşağıdaki yoldan ilerlediğini göstermektedir.

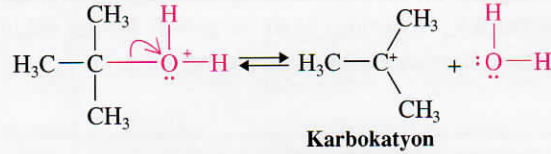
Tepkime için bir Mekanizma

ter-Bütil Alkolün Derişik Sulu HCl ile Tepkimesi

1. Basamak

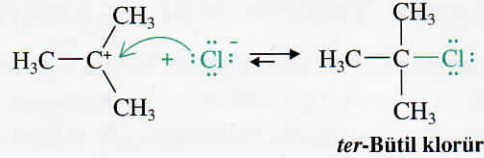


2. Basamak



Bir molekül su ve bir karbokatyon oluşumuna yol açacak *ter*-bütiloksonyum iyonunun karbonu ve oksijeni arasındaki bağ heterolitik olarak kırılır.

3. Basamak



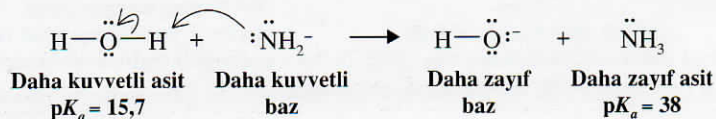
Karbokatyon, bir Lewis asidi gibi davranarak, ürünü oluşturmak için klorür iyonundan bir elektron çifti alır.

Tüm bu basamakların asit–baz tepkimeleri içerdiklerine dikkat ediniz. Birinci basamak, alkol oksijeninin hidronyum iyonundan bir proton kopardığı tam bir Brønsted asit–baz tepkimesidir. 2. Basamak, bir Lewis asit–baz tepkimesinin tersidir. Bu basamakta protonlanmış alkolün karbon–oksijen bağı heterolitik olarak kırılır ve bağı elektronları ile birlikte bir su molekülü ayrılır. Bu, kısmen, alkolün protonlanmış olmasından dolayı meydana gelir. Protonlanmış alkolün oksijenindeki formal pozitif yük varlığı, elektronların pozitif oksijene doğru çekilmesine yol açarak karbon–oksijen bağına zayıflatır. 3. Basamak ise ürün oluşturmak üzere klorür iyonunun (bir Lewis bazı) karbokatyon (bir Lewis asidi) ile tepkimeye girdiği bir Lewis asit–baz tepkimesidir.

Şu soru akla gelebilir. Niçin su molekülleri değil de klorür iyonları karbokatyonla tepkimeye giriyor? Her şeyden önce suyun çözücü olmasından dolayı çevrede pek çok su molekülü vardır. Cevap, bu basamağın gerçekleştiği ancak, basitçe, bu basamağın 2. basamağın tersi olduğudur. Şunu söylemek gerekir ki oluşan karbokatyonların tamamı doğrudan ürüne dönüşmez. Bazıları su ile, tekrar protonlanmış alkol vermek üzere tepkimeye girer. Ancak, bu yine karbokatyon oluşturmak üzere ayrışır (hatta ayrışmadan önce proton kaybederek yeniden alkole dönüşürler). Bununla birlikte muhtemelen, bunların pek çoğu ürüne dönüşür çünkü, tepkime koşullarında son basamağın dengesi oldukça fazla sağa doğrudur (ve bu da tepkimeyi tamamlanmaya götürür).

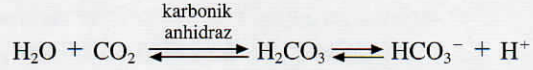
3.14 SUSUZ ÇÖZELTİLERDE ASİTLER VE BAZLAR

Sulu çözeltide çok güçlü bir baz, amit iyonu (NH_2^-), kullanarak bir tepkime gerçekleştirmek için suya sodyum amit (NaNH_2) ilave etseydiniz, hemen aşağıdaki tepkime meydana gelirdi;

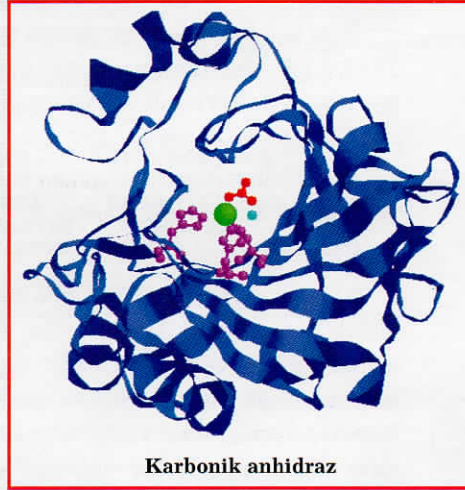


Karbonik Anhidraz

Karbonik anhidraz, kan asitliğinin düzenlenmesinde yer alan bir enzimdir (biyolojik katalizör). Bölüm girişinde de belirtildiği gibi, nefes alma hızı, kan asitliğinden etkilenen fizyolojik fonksiyonların arasındadır. Karbonik anhidrazın katalizlediği, su ve karbon dioksitin karbonik asite (H_2CO_3) dönüştüğü bir denge tepkimesidir.



Karbonik anhidraz, 260 alt birimden (amino asitler) oluşan doğal hali özel bir kürecik şeklinde kıvrılmış bir protein zinciridir. Yapısında, aktif taraf denilen, reaktantların orada ürünlere dönüştüğü bir yarık veya cep bulunmaktadır. Karbonik anhidrazın protein zinciri aşağıdaki yapıda mavi bir şerit olarak gösterilmiştir.



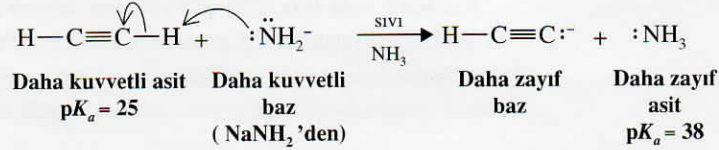
Karbonik anhidraz

Karbonik anhidrazın aktif tarafında bir su molekülü proton kaybederek hidroksit (OH^-) iyonunu oluşturur. Bu proton, karbonik anhidrazın baz olarak davranan bir kısmı tarafından koparılır. Normalde su molekülünün protonu çok asidik değildir. Ancak karbonik anhidrazın aktif tarafında bulunan bir çinko katyonu ve bir su molekülünün oksijen atomu arasındaki Lewis asit-baz etkileşmesi suyun oksijeni üzerinde pozitif yük oluşmasına yol açar. Bu durum su molekülünün protonlarını daha asidik yapar. Su molekülünün protonlarından birinin uzaklaştırılması hidroksiti oluşturur ki bu da aktif taraftaki karbon dioksit ile HCO_3^- (hidrojen karbonat veya bikarbonat) oluşturmak üzere tepkimeye girer. Karbonik anhidrazın burada gösterilen yapısında (X-ışını kristalografisi verilerine göre) aktif taraftaki bikarbonat iyonu kırmızı ile, aktif taraftaki çinko katyonu yeşil ile, su molekülü ise mavi ile gösterilmiştir. Çinko katyonu ile koordine olan (Lewis bazları olarak) veya hidroksit oluşturmak üzere sudan proton koparan (Brønsted-Lowry bazları olarak) bazik taraflar morumsu kırmızıdır (bu bazlar, histidin imidazol halkalarındaki azot atomlarıdır). Bu türlerin hiçbirinde hidrojen atomları gösterilmemiştir. Görebildiğiniz gibi, karbonik anhidraz katalizinde Lewis ve Brønsted-Lowry asit-baz tepkimelerinin olağanüstü bir düzeni yer almaktadır.

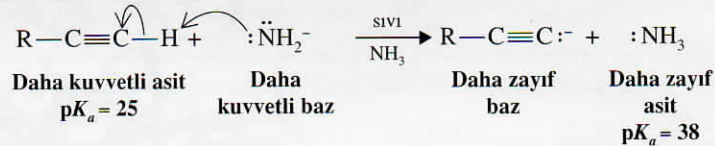
Amit iyonu suyla, amonyak ve hidroksit iyonları (çok daha zayıf baz) içeren bir çözelti vermek üzere tepkimeye girebilirdi. Bu örnek çözücünün **seviyeleme etkisi** denen bir olayı göstermektedir. Buradaki çözücü, su, hidroksit iyonundan daha kuvvetli olan herhangi bir baza bir proton verir. Bu nedenle, sulu çözeltilerde hidroksit iyonundan daha kuvvetli olan bazların kullanımı mümkün değildir.

Hidroksit iyonundan daha kuvvetli olan bazları ancak sudan daha zayıf asit olan çözücülerde kullanabiliriz. Amit iyonunu (NaNH_2 'den) heksan, dietileter veya sıvı amonyak (sıvılaştırılmış gaz, k.n. -33°C , genel kimya laboratuvarında kullanmış olabileceğiniz sulu çözelti değil) gibi bir çözücüde kullanabiliriz. Bu çözücülerin tamamı çok zayıf asitlerdir ve bu yüzden, NH_2^- gibi kuvvetli bir baza bile proton vermeyeceklerdir.

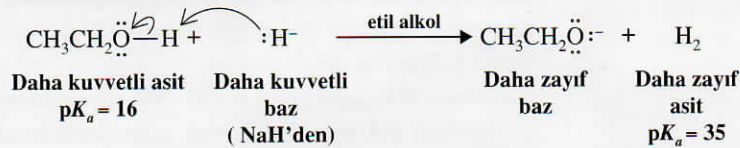
Örneğin, etini sıvı amonyak içerisinde sodyum amit ile etkileştirerek bir karbanyon olan konjuge bazına dönüştürebiliriz.



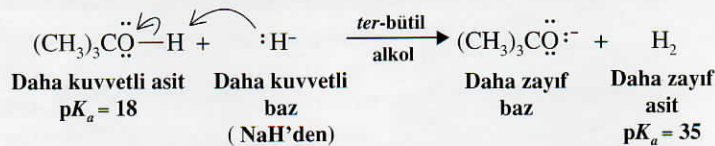
Üçlü bağ karbonuna bir proton bağlı olan pek çok alkin (uç alkinler denir) yaklaşık 25 olan $\text{p}K_a$ değerlerine sahiptir; bundan dolayı, bu alkinlerin hepsi etinin yaptığı gibi sıvı amonyak içerisinde sodyum amit ile aynı şekilde tepkime verirler.



Alkoller organik tepkimelerde sıkça çözücü olarak kullanılırlar, sudan daha az polar olmalarından dolayı daha az polar olan organik bileşikler çözülür. Alkollerin çözücü olarak kullanılmaları ayrıca RO^- iyonlarının (**alkoksit iyonları** denir) baz olarak kullanılmasını da sağlar. Alkoksit iyonları, alkoller sudan daha zayıf asit olduklarından, hidroksit iyonlarından biraz daha kuvvetli bazlardır. Etil alkole sodyum hidrür (NaH) ilave ederek etil alkolde sodyum etoksit ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$) çözeltisi hazırlayabiliriz. Etil alkolün çözücü olmasını da istediğimiz için oldukça fazlasını kullanırız. Kuvvetli bir baz olarak hidrür iyonu etil alkol ile kolayca tepkime verir:



ter-bütül alkol ($\text{CH}_3)_3\text{COH}$ içindeki *ter*-bütoksit iyonu, ($\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ etil alkol içindeki etoksit iyonundan daha kuvvetli bir bazdır ve benzer yoldan hazırlanabilir.

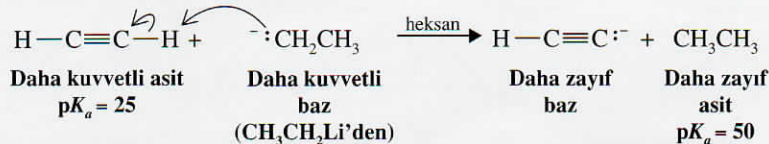


Bir alkallityumun (RLi) karbon–lityum bağı kovalent karakterde olmasına rağmen karbon negatif olacak şekilde polarlanmıştır.



Bölüm 4'te bu tepkimeyi organik sentezlere girişimizin bir kısmı olarak kullanacağız.

Alkillityumlar sanki alkanür ($R:^-$) iyonları içeriyorlarmış gibi tepkime verirler ve alkanların konjuge bazları olan alkanür iyonları göreceğimiz en kuvvetli bazlardır. Örneğin, etillityum (CH_3CH_2Li) sanki etanür ($CH_3CH_2^-$) karbanyonu içeriyormuş gibi davranır ve etinle aşağıdaki şekilde tepkime verir:



Alkillityumlar, alkilbromürlerin lityum metali ile bir eter (dietileter gibi) çözücü içindeki tepkimelerden kolayca hazırlanabilirler. Bkz. Altbölüm 12.6.

Aşağıdaki bileşiklerin veya çözeltilerin her biri karıştırıldığında meydana gelebilecek asit-baz tepkimelerinin eşitliklerini yazınız. Uygun pK_a değerlerini kullanarak (Çizelge 3.1) her bir durumda daha kuvvetli asit ve daha kuvvetli baz ile daha zayıf asit ve daha zayıf bazı belirtiniz. (Eğer bir asit-baz tepkimesi meydana gelemeycekse bunu belirtmelisiniz.)

Problem 3.13

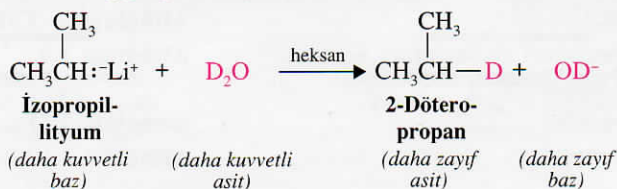
- CH_3OH 'ye NaH eklendiğinde
- CH_3CH_2OH 'ye $NaNH_2$ eklendiğinde
- Heksan içerisindeki etillityum çözeltisine NH_3 gazı eklendiğinde
- Sıvı amonyak içerisindeki sodyum amit çözeltisine NH_4Cl eklendiğinde
- H_2O 'ya $(CH_3)_3CONa$ eklendiğinde
- $(CH_3)_3COH$ 'ye $NaOH$ eklendiğinde

3.15 ASİT-BAZ TEPKİMLERİ VE DÖTERYUM VE TRİTYUM ETİKETLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

Kimyacılar sıkça, bir veya daha fazla hidrojen atomunun döteryum veya trityum ile yer değiştirilmiş olan bileşikleri bir "etiketleme" veya özel hidrojen atomlarını tanımlama yöntemi olarak kullanırlar. Döteryum (2H) ve trityum (3H) kütleleri sırasıyla, 2 ve 3 atomik kütle birimi olan hidrojenin izotoplarıdır.

Tüm kimyasal amaçlar için bir moleküldeki döteryum ve trityum atomları normal hidrojen atomları gibi davranırlar. Döteryum ve trityumun atomlarının ilave kütle ve nötronları, bu atomların, ileride öğreneceğimiz bazı spektroskopik yöntemlerle moleküldeki yerlerini belirlemeyi kolaylaştırır. Trityumun radyoaktif oluşu da onu çok kolay belirlememizi sağlar. (Bu etiketli atomların ilave kütlesi döteryum ve trityum içeren bileşiklerin normal hidrojenli bileşiklerden daha yavaş tepkime vermelerine sebep olabilir. "İzotop etkisi" denen bu etki pek çok tepkimenin mekanizmasının incelenmesinde kullanılmıştır.)

Bir molekülün belirli bir yerine döteryum veya trityum sokmanın bir yolu, çok kuvvetli bir bazın D_2O ve T_2O (hidrojenleri yerinde döteryum veya trityum olan su) ile etkileştirildiğinde meydana gelen asit-baz tepkimesinden geçer. Örneğin $(CH_3)_2CHLi$ (izopropillityum) içeren bir çözeltinin D_2O ile etkileştirilmesi, merkez atomunda döteryum ile etiketlenmiş propan oluşumuyla sonuçlanır.

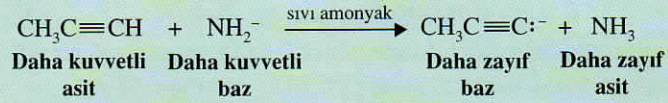


► Örnek Problem

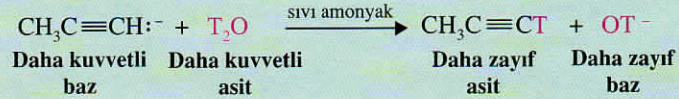
Propinin, sıvı amonyak içerisinde sodyum amitin ve T_2O 'nun elimizde olduğunu varsayarak trityum etiketli ($CH_3C \equiv CT$) bileşiğini nasıl elde edebileceğinizi gösteriniz.

Cevap

Önce propini sodyum amitin sıvı amonyak çözeltisine ilave ediniz. Aşağıdaki tepkime meydana gelecektir.



Daha sonra T_2O 'nun (NH_3 'ten daha kuvvetli asit) çözeltiye eklenmesiyle $CH_3C \equiv CT$ oluşacaktır.



Problem 1.1 ► Aşağıdaki asit-baz tepkimelerini tamamlayınız.

- $CH_3C \equiv CH + NaH \xrightarrow{\text{heksan}}$
- (a)'da elde edilen çözelti + $D_2O \longrightarrow$
- $CH_3CH_2Li + D_2O \xrightarrow{\text{heksan}}$
- $CH_3CH_2OH + NaH \xrightarrow{\text{heksan}}$
- (d)'de elde edilen çözelti + $T_2O \longrightarrow$
- $CH_3CH_2CH_2Li + D_2O \xrightarrow{\text{heksan}}$

Anahtar Terimler ve Kavramlar

Tepkime Mekanizmaları

Brønsted-Lowry Asit-Baz Teorisi

Lewis Asit-Baz Teorisi

Asit-Baz Konjuge Çiftleri

Elektrostatik Potansiyel Haritaları

Karbokasyonlar ve Karbanyonlar

Nükleofiller ve Elektrofiller

Eğri Okla (\curvearrowright) gösterim

Asit-Baz Kuvveti, K_a ve pK_a

Asit-Baz Tepkimelerinin Oluşumunu öngörme

İndüktif etkiler

Tepkime Dengeleri ve Standart Serbest

Enerji Değişimi (ΔG°)

Protik Çözücüler

Seviyeleme etkisi

Alt bölümler 3.1 ve 3.13

Alt bölüm 3.2A

Alt bölüm 3.2B

Alt bölümler 3.2A ve 3.5C

Alt bölümler 1.8, 2.14B, ve 3.2C

Alt bölüm 3.3

Alt bölüm 3.3

Alt bölüm 3.4

Alt bölüm 3.5

Alt bölüm 3.6

Alt bölümler 3.7B ve 3.10

Alt bölüm 3.9

Alt bölüm 3.11

Alt bölüm 3.14

EK PROBLEMLER

3.15 Aşağıdaki asitlerin her birinin konjuge bazı nedir?

- (a) NH_3 (c) H_2 (e) CH_3OH
 (b) H_2O (d) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (f) CH_3OH

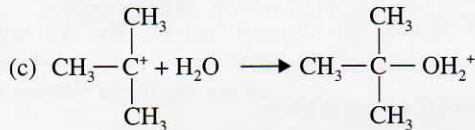
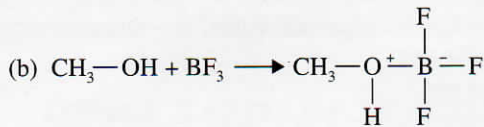
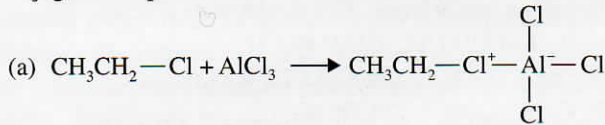
3.16 Problem 3.15 de cevap olarak verdiğiniz bazıları azalan bazikliklerine göre sıralayın.

3.17 Aşağıdaki bazların her birinin konjuge asidi nedir?

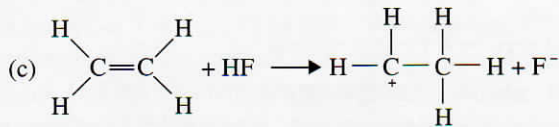
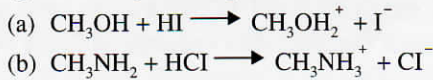
- (a) HSO_4^- (c) CH_3NH_2 (e) CH_3CH_2^-
 (b) H_2O (d) NH_2 (f) CH_3CO_2^-

3.18 Problem 3.17'de cevap olarak verdiğiniz asitleri azalan asitliklerine göre sıralayınız.

3.19 Aşağıdaki tepkimelerin her birinde Lewis asit ve Lewis bazını belirtiniz.



3.20 Aşağıdaki tepkimeleri eğri oklar ve bütün paylaşılmamış elektron çiftlerini de göstererek yeniden yazınız.



3.21 Metil alkol NaH ile etkileştirildiğinde ürün $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$ (ve H_2)'dir, $\text{Na}^+ \text{CH}_2\text{OH}$ (ve H_2) değildir. Bunun niçin böyle olduğunu açıklayınız.

3.22 $\text{HC}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+$ 'nın sıvı amonyaktaki çözeltisine etil alkol eklenirse nasıl bir tepkime meydana gelecektir?

3.23 (a) Formik asitin (HCO_2H) K_a 'sı $1,77 \times 10^{-9}$ 'dur, $\text{p}K_a$ 'sı nedir? (b) $\text{p}K_a$ 'sı 13 olan bir asidin K_a 'sı nedir?

3.24 H_2A asidinin $\text{p}K_a$ 'sı 20 ; HB asidinin $\text{p}K_a$ 'sı 10'dur. (a) Hangisi daha kuvvetli asittir? (b) HB 'ye $\text{Na}^+ \text{A}^-$ eklenirse sağa doğru kayan bir asit-baz denge tepkimesi meydana gelecek midir? Cevabınızı açıklayınız.

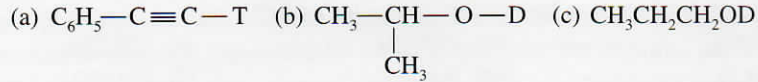
3.25 Aşağıdakilerin her biri karıştırıldığında meydana gelecek olan asit-baz tepkimelerinin eşitliklerini eğri oklar kullanarak yazınız. Eğer denge tercih edilemediğinden belirgin bir asit baz tepkimesi meydana gelmezse bunu belirtmelisiniz.

- (a) Sulu NaOH ve $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 (b) Sulu NaOH ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
 (c) Etil alkol içinde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ ve etin

* Yıldızla işaretlenmiş problemler "çözülmesi daha zor olan problemler"dir.

- (d) Heksan içerisinde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$ ve etin
 (e) Heksan içerisinde $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$ ve etil alkol

3.26 Aşağıdaki bileşiklerin sentezlerini uygun etiketsiz organik bileşiklerden çıkarak gösteriniz.



3.27 (a) Aşağıdaki bileşikleri azalan asitliklerine göre sıralayınız ve cevabınızı açıklayınız: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ve $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$. (b) a şıkkında verilen asitlerin konjuge bazlarını azalan bazlıklarına göre sıralayınız.

3.28 Aşağıdaki bileşikleri azalan asitliklerine göre sıralayınız.

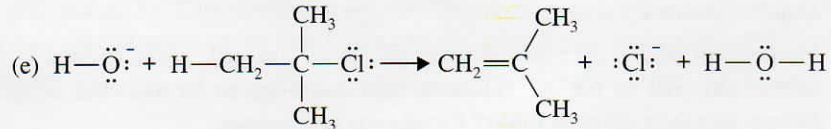
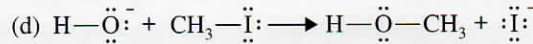
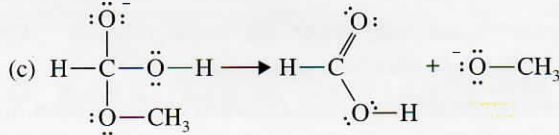
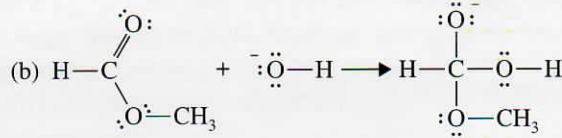
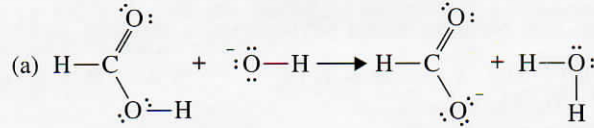
- (a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CHClCO}_2\text{H}$
 (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$, CH_3OCH_3

3.29 Aşağıdaki bileşikleri artan bazlıklarına göre sıralayınız.

- (a) CH_3NH_2 , CH_3NH_3^+ , CH_3NH^-
 (b) CH_3O^- , CH_3NH^- , CH_3CH_2^-
 (c) $\text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}^-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$

3.30 H_3PO_4 bir triprotik asit iken H_3PO_3 bir diprotik asittir. Bu iki asit için davranışlarındaki farkı açıklayan yapılarını çiziniz.

3.31 Aşağıdaki tepkimelerde gerekli eğri okları çiziniz.

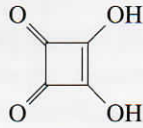


3.32 Glisin pek çok proteinden elde edilebilen bir amino asittir. Glisin, çözeltide iki yapının dengesi halinde bulunur.



- (a) Çizelge 3.1'den yararlanarak dengede hangi şeklin tercih edildiğini belirtiniz. (b) Glisinin erime noktasının 262°C (bozunuyor) olduğunu el kitabından öğreniyoruz. Hangi yapı glisini daha iyi temsil ediyor?

- 3.33** Malonik asit, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, bir diprotik asittir. Birinci protonun kaybı için olan pK_a 2,83 ; ikinci proton kaybı için olan pK_a 5,69'dur. (a) malonik asitin asetik asitten ($pK_a=4,75$) niçin daha kuvvetli olduğunu açıklayınız. (b) $^-O_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ anyonunun niçin malonik asitin kendisinden çok daha zayıf asit olduğunu açıklayınız.
- 3.34** HA asidinin iyonlaşması için serbest enerji değişimi, 21 kJ mol^{-1} ; HB asidi için -21 kJ mol^{-1} 'dir. Hangisi daha kuvvetli asittir?
- 3.35** 25°C 'da trikloroasetik asitin iyonlaşması için entalpi değişimi, ΔH° , $+6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve entropi değişimi, ΔS° , $+0,0084 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'dir. Trikloroasetik asitin pK_a 'sı nedir?
- 3.36** Aşağıdaki bileşiğe **skuarik asit** adı verilmiştir (İng. square: kare). Skuarik asit bir diprotik asittir, her iki proton da asetik asitten daha asidiktir. İki protonun kaybedilmesinden sonra oluşan dianyonda tüm karbon-karbon bağları aynı uzunlukta olduğu gibi karbon-oksijen bağları da tam olarak öyledir. Bu gözlemler için bir rezonans açıklama yapınız.



Skuarik asit

- *3.37** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} + \text{CH}_3\text{O}^- \longrightarrow \text{A (kükürt içeriyor)} + \text{B}$
 $\text{A} + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C (yapının bir kısmı A — CH}_2\text{CH}_2\text{O)}$

 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{D} + \text{E (bir inorganik bileşik)}$
 (a) Yukarıda verilen tepkime serisinde A'dan E'ye kadar olan yapıları yazınız.
 (b) Tepkime serisini eğri oklarla ve tüm ortaklaşmamış elektron çiftlerini göstererek yeniden yazınız.
- *3.38** Önce aşağıdaki eşitliklerin her birini tamamlayınız ve denkleştiriniz. Bu tepkimeler için etanol, heksan ve sıvı amonyak arasından uygun olabilecek çözücüyü (birden fazla da olabilir) belirtiniz. "Benzer benzeri çözer" ilkesinin pratikte getirdiği sınırlamaları gözardı ederek cevaplarınızı sadece bağlı asitliklere dayandırınız.
 (a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OD} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Li} \longrightarrow$
 (b) $\text{NaNH}_2 + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow$
 (c) $\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \longrightarrow$
 (Bu aminin, anilin, konjuge asidinin pK_a 'sı 4,6'dır.)

- *3.39** Dimetilformamit (DMF), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, bir polar aprotik çözücü örneğidir; aprotik, onun oldukça elektronegatif bir atoma bağlı hidrojeni olmadığı anlamına gelir.
 (a) Ortaklaşmamış elektron çiftlerini göstererek çizgi bağ yapı formüllerini çiziniz.
 (b) Öngördüğünüz en önemli rezonans yapılarını (biri a için verdiğiniz cevap) çiziniz. (c) DMF, çözücü olarak kullanıldığında aşağıdaki gibi tepkimelerde nükleofillerin (örn. sodyum siyanürden gelen CN^-) tepkimeye yatkınlığını aşırı derecede artırır:



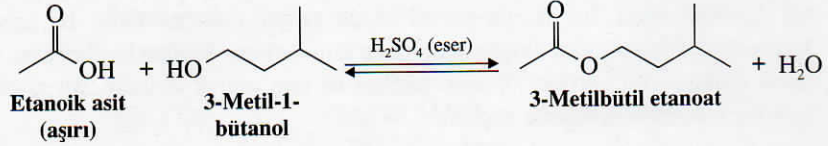
DMF'nin bu etkisini Lewis asit-baz tartışmaları ışığında açıklayınız. (İpucu: Su ve alkoller anyonlar ve katyonları sararken DMF, sadece katyonları sarmakta etkindir.)

- *3.40** Çizelge 3.1 de verildiği gibi asetonun CH_3COCH_3 , $\text{p}K_a$ 'sı 19,2 dir. (a) Aseton ve varsa katkısı olan diğer rezonans yapılarının çizgi – bağ formüllerini çiziniz. (b) Asetonun konjuge bazının ve varsa katkısı olan diğer rezonans yapılarını öngörünüz ve çiziniz. (c) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{D}$ 'yi sentezlemek için kullanılabilir olan bir tepkimenin denklemini yazınız.



ÖĞRENME GRUBU PROBLEMİ

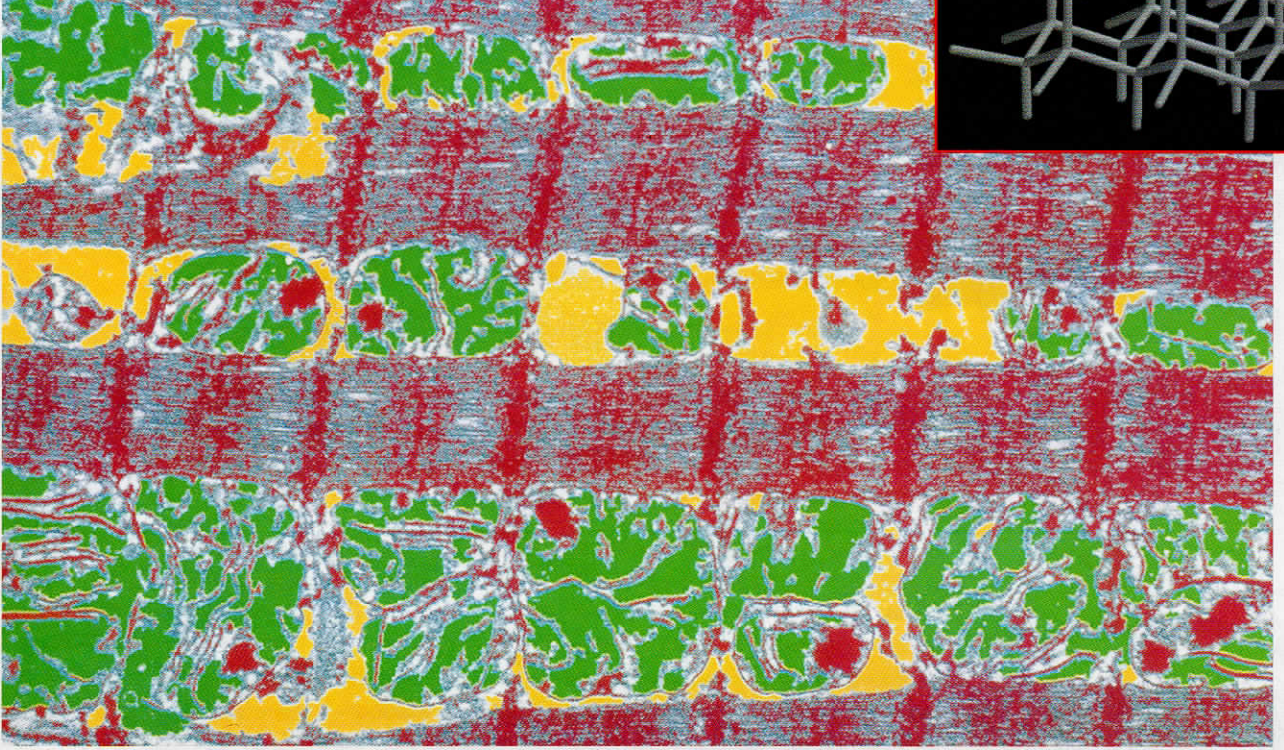
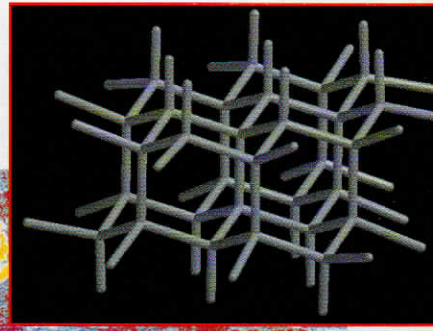
Aşağıdaki 3-metilbütül etanoat (izoamil asetat) sentezini sizin yaptığınızı varsayalım:



Kimyasal denklemden görüldüğü gibi, 3-metil-1-bütanol (izoamil alkol veya izopentil alkol de denir), aşırı asetik asit (sistematik adı etanoik asit) ve eser miktarda sülfürik asit (katalizör görevi yapar) ile karıştırılır. Bunun bir denge tepkimesi olmasından dolayı çıkış maddesinin tamamının harcanması beklenmez. Dengenin tamamen olmasa da, asetik asitin aşırısının kullanılmış olmasından dolayı, oldukça sağa kaymış olması gerekir.

Uygun bir süreden sonra istenen ürünün tepkime karışımından ayrılması, kabaca tepkime karışımının hacmine eşit miktarda sulu sodyum bikarbonat (%5'lik NaHCO_3 , bazik bir çözelti) ilave edilerek başlatıldı. Kabarcıklanma oluştu ve iki tabaka içeren bir karışım meydana geldi. Bir bazik sulu tabaka ve bir organik tabaka. Tabakalar ayrıldı ve sulu tabaka uzaklaştırıldı. Organik maddelerin bulunduğu tabakaya sulu sodyum bikarbonat ilave ve tabakaların ayrılması işlemi iki defa tekrarlandı. Her defasında sulu fazlar aynı toplama balonunda birleştirildiler. Üç defa bikarbonat çözeltisiyle ekstrakte edildikten sonra geri kalan organik tabaka kurutuldu ve saf 3-metilbütül etanoatın (izoamil asetat) eldesi için damıtma işlemine tabi tutuldu.

1. Tepkime sonunda, sulu NaHCO_3 eklemeyen önce bulunması muhtemel türleri sıralayınız. H_2SO_4 'in tüketilmediğine dikkat ediniz (çünkü katalizördür) ve böylece protonlanabilecek atomlara hâlâ proton verebilir.
2. Çizelge 3.1 gibi bir $\text{p}K_a$ değerleri çizelgesi kullanarak birinci kısımda sıraladığınız türlerin her birindeki potansiyel asidik hidrojenlerinin $\text{p}K_a$ değerlerini hesaplayınız.
3. Sıraladığınız türlerin sulu sodyum bikarbonat ile karıştırıldıklarında meydana gelmesini beklediğiniz asit–baz tepkimelerinin kimyasal eşitliklerini yazınız. (İpucu: Her bir türün NaHCO_3 ile tepkime verebilecek asit olup olmadığına dikkat ediniz.)
4. (a) Çözünürlük ve polarlıklara dayanarak, tepkime karışımına sulu sodyum bikarbonat eklendiğinde niçin birbirinden ayrı tabakalar oluştuğunu açıklayınız. [İpucu: Pek çok organik asidin sodyum tuzu dört veya daha az karbonlu oksijen içeren nötr organik bileşikler gibi suda çözünürler.] (b) NaHCO_3 ile tepkimeden sonra (i) organik tabakada ve (ii) sulu tabakada bulunmaları muhtemel kimyasal türleri sıralayınız. (d) Sodyum bikarbonat ile ekstraksiyon niçin üç defa tekrarlandı?

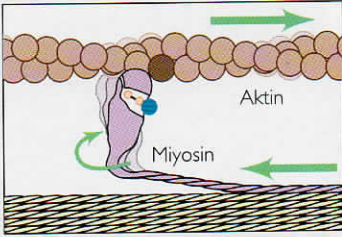


Alkanlar: Adlandırma, Konformasyon Analizi ve Sentezlere Giriş

Esnek Olup Olmamayı Moleküler Yapı Belirler

Kaslarınızın gerilmesine, büyük oranda, miyozin denen kas proteinin (yukardaki elektron mikrofrafına bakınız) karbon - karbon sigma (birli) bağları etrafındaki dönmeler sebep olur (konformasyon değişimleri). Ancak elmas ile cam keserken, elması oluşturan karbon - karbon birli bağları, kendilerine etki eden tüm kuvvetlere dayanırlar ve böylece çizilen elmas değil cam olur (elmasın kısmî moleküler yapısı yukarıda verilmiştir). Çelikten yaklaşık yüz kat daha sert olan karbon esaslı malzemeler olan nanotüpler de son derece dayanıklıdır. (Nanotüpler buckminsterfullerenler veya 'buckyball'lerle ilgilidir ve bunlar için 1996'da Kimya Nobel Ödülü verilmiştir; Altbölüm 14.8). Bu maddelerin (kas proteini, elmas ve nanotüpler) özellikleri birçok etkene bağlıdır, ancak en önemlisi; karbon-karbon bağları etrafında dönmenin mümkün olup olmadığıdır.

Kas proteinleri esas olarak, atomları zincire benzer şekilde birli bağlarla bağlanmış çok uzun doğrusal moleküllerdir (sıkı bir şekilde katlanmış). Bu bölümde göreceğimiz gibi bağlar arasında serbest dönme birli bağlarla bağlanmış atomlar arasında mümkündür. Kaslarda , bir çok birli bağ etrafındaki dönmelerin toplam etkisi "güç vuruşu" denilen bir basamakla her bir miyosin molekülünün kuyruğunun bitişik protein (aktin denen)



Kasta güç vuruşu

boyunca 60 Å hareket etmesine yol açar. Bu işlem her bir kas hareketi için miyosin ve aktin molekülleri arasındaki çark mekanizmasının bir parçası olarak tekrar tekrar meydana gelir.

Elmas ve nanotüplerde uzun zincirler yerine karbon halkalarını içeren ağlardan oluşan moleküller vardır. Moleküler yapıları karbon – karbon bağları kırılmaksızın karbon – karbon bağları etrafında çok az bir dönmenin mümkün olduğu, yani dönmelerin çok zor olduğu bir şekildedir. Bağ etrafında dönmenin olmaması, bu moleküllere sertlik ve kırılmazlık özelliği kazandırır.



Sikloheksan

4.1 ALKANLAR VE SIKLOALKANLARA GİRİŞ

Daha önce belirttiğimiz gibi hidrokarbonlar olarak adlandırılan organik bileşikler sınıfı, karbon atomları arasındaki bağ türlerine göre birkaç grupta ele alınabilir. Karbon – karbon bağlarının tümünün birli bağlar olduğu hidrokarbonlara **alkanlar**; karbon – karbon ikili bağı içeren hidrokarbonlara **alkenler**; karbon – karbon üçlü bağı içerenlere ise **alkinler** denir.

Sikloalkanlar, karbon atomlarının bir kısmı veya tamamı bir halkada yer alan alkanlardır. Alkanların genel formülü C_nH_{2n+2} 'dir; tek halkalı sikloalkanlar iki hidrojen daha az içerirler ve bundan dolayı da genel formülleri C_nH_{2n} 'dir.

Alkanlar ve sikloalkanlar o kadar benzerdir ki pek çok özellikleri beraber incelenebilir. Ancak sikloalkanların halkalarından kaynaklanan bazı yapısal özellikleri vardır ve ayrı incelenmeleri daha uygundur. İlerledikçe alkanların ve sikloalkanların kimyasal ve fiziksel benzerliklerini vurgulayacağız.

4.1A Alkanların Kaynakları: Petrol

Alkanların başlıca kaynağı petroldür. Petrol, çoğu alkan ve aromatik hidrokarbon olan organik bileşiklerin karmaşık bir karışımıdır (Bölüm 14). Petrol ayrıca küçük miktarlarda oksijen-, azot-, ve kükürt- içeren bileşikler de içermektedir.

4.1B Petrolün Arıtılması

Petrol arıtılmasında ilk basamak damıtmadır; buradaki amaç, petrolü bileşenlerinin uçuculuğuna dayanarak kısımlara ayırmaktır. Tek bileşik içeren kısımlara ayırmak ekonomik olarak uygun olmadığı gibi teknik olarak da mümkün değildir. 200 °C'un altında kaynayan petrol damıtma ürünlerinde 500'den fazla bileşik vardır ve bunların çoğu hemen hemen aynı kaynama noktasına sahiptir. Bu yüzden kısımlar, yakın kaynama noktasına sahip alkanların karışımıdır (Çizelge 4.1). Şansımıza , alkan karışımları, petrolün temel kullanım alanları olan yakıt, çözücü ve yağlayıcılar olarak kullanıma çok uygundur.

Petrol, çok eskiye dayanan organik maddelerin bozunmasından oluşan sınırlı bir kaynaktır. Los Angeles'deki katran kuyuları pek çok tarih öncesi hayvanın doğal hidrokarbon içeren havuzlarda çürüdüğü bir yerdir.



Bir petrol arıtma tesisi. Uzun kuleler ham petrolü kaynama noktalarına göre bileşenlerine ayırmak için kullanılan fraksiyonlama (kısımlarına ayırma) kolonlarıdır.

4.1C Kraming

Benzin ihtiyacı, petrolün benzin fraksiyonundan sağlanandan çok daha fazladır. Bu nedenle petrol endüstrisinde önemli bir süreç diğer kısımlardaki hidrokarbonları benzine dönüştürmekle ilgilidir. Gazyağı fraksiyonundaki (C_{12} ve daha fazla) alkan karışımı çok yüksek sıcaklıklarda ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) çeşitli katalizörler beraberinde ısıtıldığında moleküller, 5 – 10 karbon atomlu, daha fazla dallanmış alkanlara kırılır ve çevrilirler (bkz. Çizelge 4.1). Bu sürece **katalitik kraming** denir. Kraming katalizörsüz de yapılabilir – **ısısal kraming** – ancak bu süreçte ürünler düz zincirlidir, ve düz zincirli olanların da "oktan sayısı" çok düşüktür.

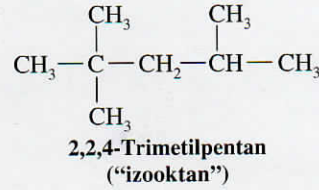
Çizelge 4.1 Petrolün Damıtılmasıyla Elde Edilen Başlıca Kısımlar

| Kısımın Kaynama Aralığı ($^{\circ}\text{C}$) | Molekül Başına Düşen Karbon Atomu Sayısı | Kullanım Alanı |
|---|--|---|
| 20'nin altında | $C-C_4$ | Doğalgaz, tüpgaz, petrokimyasallar |
| 20-60 | C_5-C_6 | Petrol eteri, çözücüler |
| 60-100 | C_6-C_7 | Ligroin, çözücüler |
| 40-200 | C_5-C_{10} | Benzin (kullanılan benzin) |
| 175-325 | $C_{12}-C_{18}$ | Kerosen ve jet yakıtı |
| 250-400 | C_{12} ve daha fazla | Gazyağı, yakıt ve mazot |
| Uçucu olmayan sıvılar | C_{20} ve daha fazla | Rafine mineral yağlar, yağlama yağı ve gres |
| Uçucu olmayan sıvılar | C_{20} ve daha fazla | Parafin mumları, asfalt ve katran |

Holum, J. R. *Elements of General, Organic, and Biological Chemistry*, 9th ed., Wiley: New York, 1995; s 213'ten izin alınarak buraya uyarlanmıştır.

| |
|---|
| 4.1 Alkanlar ve Sikloalkanlara Giriş |
| 4.2 Alkanların Şekilleri |
| 4.3 Alkanlar, Alkil Halojenürler ve Alkollerin IUPAC Adlandırılması |
| 4.4 Sikloalkanların Adlandırılması |
| 4.5 Alkenler ve Sikloalkanların Adlandırılması |
| 4.6 Alkinlerin Adlandırılması |
| 4.7 Alkanlar ve Sikloalkanların Fiziksel Özellikleri |
| 4.8 Sigma Bağları ve Bağlar Etrafında Dönme |
| 4.9 Bütanın Konformasyon Analizi |
| 4.10 Sikloalkanların Bağlı Kararlılıkları: Halka Gerginliği |
| 4.11 Siklopropan ve Siklobütanda Halka Gerginliğinin Kaynağı: Açı ve Burulma Gerginliği |
| 4.12 Sikloheksanın Konformasyonları |
| 4.13 Süstitüe Sikloheksanlar: Aksiyal ve Ekvatoryal Hidrojen Atomları |
| 4.14 Disüstitüe Sikloalkanlar: Cis-Trans İzomerisi |
| 4.15 Bisiklik ve Polisiklik Alkanlar |
| 4.16 Feromonlar: Kimyasal Maddelerle İletişim |
| 4.17 Alkanların Kimyasal Tepkimeleri |
| 4.18 Alkanlar ve Sikloalkanların Sentezi |
| 4.19 Yapı ve Etkinlikle İlgili Genel Kurallar: Sentezlere Doğru Bir Bakış |
| 4.20 Organik Senteze Giriş |

Çok dallanmış bir bileşik olan 2,2,4-trimetilpentan (petrol endüstrisinde "izoktan" denir) içten yanmalı motorlarda çok düzgün (vuruntusuz) yanar ve benzinin oktan ölçeğinin oluşturulmasındaki standartlardan biridir.

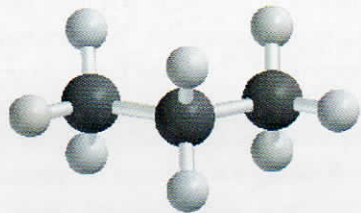


Bu ölçeğe göre 2,2,4-trimetilpentanın oktan sayısı 100'dür. İçten yanmalı motorlarda yandığında en fazla vuruntu yapan bileşik olan heptanın, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ oktan sayısı sıfırdır. 2,2,4-Trimetilpentan ve heptan karışımları, oktan sayısını 0 ve 100 arasında derecelendirmek için standart madde olarak kullanılırlar. Örneğin %87 2,2,4-trimetilpentan ve % 13 heptandan oluşan bir karışımla içten yanmalı bir motorda aynı vuruntu özelliğine sahip bir benzinin oktan sayısı 87 olacaktır.

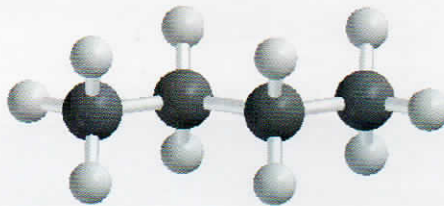
4.2 ALKANLARIN ŞEKİLLERİ

Alkanlar ve halkalı alkanların karbonları sp^3 melezleşmiştir ve gruplar, düzgün dörtyüzlü yapıda yönelmişlerdir. Alkanların yapıları, aşağıda Şekil 4.1'de verildiği gibi gösterilebilir.

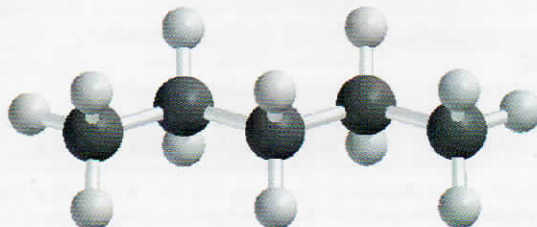
Şekil 4.1 Üç basit alkan için top ve çubuk modelleri.



Propan
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$



Bütan
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

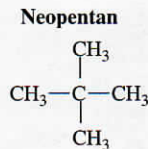
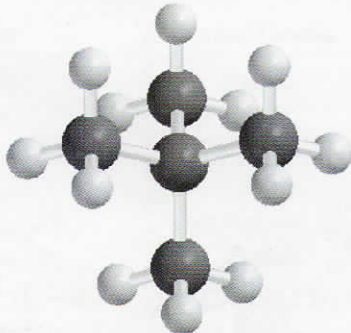
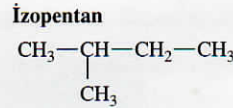
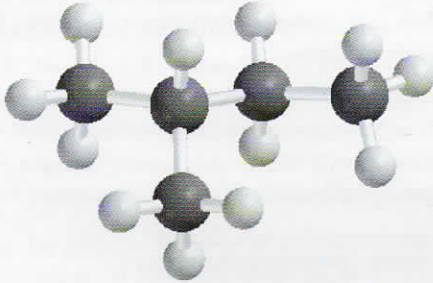
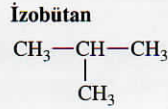
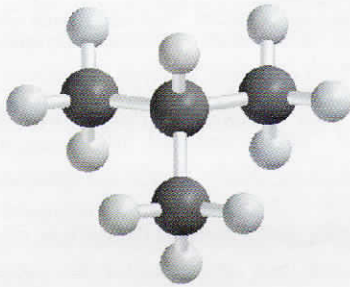


Pentan
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Bütan ve pentan bazen "düz zincirli" alkanlar olarak adlandırılan alkan örnekleridir. Bunların üç boyutlu modellerine bakıldığında düzgün dörtyüzlü karbon atomlarından dolayı zincirlerinin düz değil de zikzaklı olduğu görülür. Gerçekten, Şekil 4.1'de verilen yapılar, olabilecek en düz zincir şeklindedir. Ancak, karbon – karbon birli bağları etrafında meydana gelen dönmeler doğrusallıktan sapan düzenlemeleri meydana getirir. Hidrokarbon zincirinde bulunan her bir karbon atomunun en fazla iki karbon atomuna bağlı olduğu yapılar **dallanmamış** olarak tanımlanır. Dallanmamış alkanlar sadece birincil ve ikincil karbon atomları içerirler. Birincil, ikincil ve üçüncül karbon atomları Altbölüm 2.6'da tanımlanmıştır. (Dallanmamış alkanlara "normal" alkanlar veya *n*-alkanlar deme alışkanlığı eski bir tanımlamadır ve artık kullanılmamalıdır.)

İzobütan, izopentan ve neopentan (Şekil 4.2) dallanmış alkan örnekleridir. Neopentandaki merkez karbon atomu dört karbon atomuna bağlıdır.

Bütan ve izobütan aynı molekül formülüne sahiptir: C_4H_{10} . Bu iki bileşiğin atomları farklı düzende bağlanmışlardır ve bu nedenle **yapı izomerleridir** (Altbölüm 1.3A). Pentan, izopentan ve neopentan da yapı izomeridir. Bunlar da aynı molekül formülüne (C_5H_{12}) fakat farklı yapıya sahiptirler.



Şekil 4.2 Dallanmış zincirli üç alkan için top ve çubuk modelleri. Bileşiklerin her birinde bir karbon atomu ikiden fazla karbon atomuna bağlıdır.



Şekil 4.1 ve 4.2'deki bileşikler için kendi molekül modellerinizi oluşturmanız gerekir. Bunlara çeşitli açılardan bakınız ve çeşitli bağları burktüğünüzde şekillerinin nasıl değiştiğini gözleyiniz. Bu yapıları çizin.

Çizelge 4.2 Heksan İzomerlerinin Fiziksel Sabitleri

| Molekül Formülü | Yapı Formülü | en (°C) | kn (°C) ^a (1 atm) | Yoğunluk ^b (g mL ⁻¹) | Kırma İndisi ^c (n _D 20°C) |
|--------------------------------|---|---------|---------------------------------|--|--|
| C ₆ H ₁₄ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ | -95 | 68,7 | 0,6594 ²⁰ | 1,3748 |
| C ₆ H ₁₄ | CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₃ | -153,7 | 60,3 | 0,6532 ²⁰ | 1,3714 |
| C ₆ H ₁₄ | CH ₃ CH ₂ CHCH ₂ CH ₃ CH ₃ | -118 | 63,3 | 0,6643 ²⁰ | 1,3765 |
| C ₆ H ₁₄ | CH ₃ CH—CHCH ₃ CH ₃ CH ₃ | -128,8 | 58 | 0,6616 ²⁰ | 1,3750 |
| C ₆ H ₁₄ | CH ₃ —C—CH ₂ CH ₃ CH ₃ | -98 | 49,7 | 0,6492 ²⁰ | 1,3688 |

^a Aksi belirtilmedikçe tüm kaynama noktaları 1 atm veya 760 torr içindir.

^b Üstte yer alan rakam, yoğunluğun ölçüldüğü sıcaklığı gösterir.

^c Kırma indisi bir alkanın ışığı sapıtma (kırma) yeteneğinin ölçüsüdür. Değerler sodyum spektrumunun D çizgisi (n_D) için verilmiştir.

Problem 4.1 ➤ C₇H₁₆ molekül formülüne sahip tüm yapı izomerlerinin yapı formüllerini yazınız. (Toplam 9 yapı izomeri vardır.)

Yapı izomerleri, daha önce belirtildiği gibi, farklı fiziksel özelliklere sahiptirler. Farklılık her zaman çok büyük olmayabilir, ancak yapı izomerlerinin her zaman erime noktaları, kaynama noktaları, yoğunlukları, kırma indisleri vs farklıdır. Çizelge 4.2 C₆H₁₄ izomerlerinin bazı fiziksel özelliklerini vermektedir.

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi, olası yapı izomerlerinin sayısı alkandaki karbon atom sayısının artmasıyla belirgin bir şekilde artmaktadır.

Çizelge 4.3'teki büyük rakamlar bilgisayarla yapılabilen hesaplamalardan elde edilmiştir. Stereoizomerleri (Bölüm 5) ve yapı izomerlerini de göz önüne alarak yapılan benzer hesaplamalar C₁₆₇H₃₃₆ alkanının teorik olarak, olası izomer sayısının evrendeki parçacık sayısından fazla olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3 Alkan İzomerlerinin Sayısı

| Molekül Formülü | Olası Yapı İzomeri Sayısı |
|---------------------------------|---------------------------|
| C ₄ H ₁₀ | 2 |
| C ₅ H ₁₂ | 3 |
| C ₆ H ₁₄ | 5 |
| C ₇ H ₁₆ | 9 |
| C ₈ H ₁₈ | 18 |
| C ₉ H ₂₀ | 35 |
| C ₁₀ H ₂₂ | 75 |
| C ₁₅ H ₃₂ | 4.347 |
| C ₂₀ H ₄₂ | 366.319 |
| C ₃₀ H ₆₂ | 4.111.846.763 |
| C ₄₀ H ₈₂ | 62.481.801.147.341 |

4.3 ALKANLAR, ALKİL HALOJENÜRLER VE ALKOLLERİN IUPAC ADLANDIRILMASI

Ondokuzuncu yüzyılın hemen hemen sonlarına kadar organik bileşiklerin adlandırılması için uygun bir sistem geliştirilmemiştir. Daha öncesinde pek çok organik bileşik bulunmuştu. Bu bileşiklere verilen isimler bazen bileşiğin kaynağını yansıtıyordu. Örneğin üzümünden elde edilen asetik asit, adını üzümün Latince *acetum*’dan alınmıştır. Bazı karıncalardan elde edilen formik asit adını Latince karınca anlamında olan *formicae* kelimesinden alır. Etanole (veya etil alkol) bir zamanlar tahıl alkolü de denirdi. Çünkü tahılların fermantasyonundan elde edilirdi.

Organik bileşikler için olan bu eski isimler şimdi “yaygın” veya “bayağı” adlar olarak anılır. Bu isimlerden pek çoğu hâlâ geniş çapta ticarete kimyacılar ve biyokimyacılar tarafından kullanılmaktadır. (Pek çoğu kanunlarda bile yazılıdır.) Bu nedenle çok kullanılan bileşiklerin bazılarının yaygın isimlerini bilmek gerekir. Yeri geldikçe bu yaygın isimleri işaret edeceğiz ve bazen de kullanacağız. Ancak çoğu zaman kullanacağımız isimler IUPAC adları olacaktır.

Bugün kullanılmakta olan resmi adlandırma sistemi Uluslar Arası Teorik ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından önerilmiştir. Bu sistem ilk defa 1892’de geliştirilmiş ve aralıklarla gözden geçirilerek bu güne gelmiştir. Organik bileşiklerin IUPAC adlandırma sisteminin temel prensibi: **Her bir farklı bileşiğin tek bir adı olması** esastır. Böylece sistematik kurallar aracılığı ile IUPAC, bilinen yedi milyar organik bileşik için farklı isimler sağlamaktadır ve daha henüz sentezlenmemiş milyonlarca bileşik için de isimler oluşturulabilir. Buna ek olarak, IUPAC sistemi, kuralları bilen herhangi bir kimyacının herhangi bir bileşik için isim yazabileceği kadar basittir. Aynı şekilde IUPAC isminden de bileşiğin yapısını yazabilir.

Alkanların adlandırılması için olan **IUPAC sistemini** öğrenmek zor değildir ve kullanılan prensipler diğer sınıflardaki bileşikler için de kullanılır. Bu nedenle IUPAC sistemine alkanların adlandırılması ile başlayıp daha sonra da alkil halojenür ve alkollerin adlandırılma kurallarını öğreneceğiz.

Dallanmamış birkaç alkanın isimleri Çizelge 4.4’te verilmiştir. Alkan isimlerinin hepsinde son ek *-an*’dır. Alkanların (C_4 ’ün altında) çoğunun kökleri Yunan ve Latin kaynaklıdır. Organik kimyada kökleri öğrenmek saymayı öğrenmek gibidir. Böylece bir, iki, üç, dört, beş; met-, et-, prop-, büt-, pent- olur.

4.3A Dallanmamış Alkil Gruplarının Adlandırılması

Bir alkandan bir hidrojen atomu uzaklaştırdığımızda **alkil grubu** elde ederiz. Bu alkil gruplarının isimleri **-il** ile biter. Alkan **dallanmamış** ve uzaklaştırılan hidrojen atomu uç hidrojen atomu olduğunda isimler kolayca anlaşılır:

| Alkan | Alkil Grubu | Kısaltma |
|--------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| CH_3-H Metan | CH_3- Metil | olur Me— |
| CH_3CH_2-H Etan | CH_3CH_2- Etil | olur Et— |
| $CH_3CH_2CH_2-H$ Propan | $CH_3CH_2CH_2-$ Propil | olur Pr— |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2-H$ Bütan | $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ Bütil | olur Bu— |

| CAS No. | Ingredient |
|-------------|----------------------------------|
| 7732-18-5 | Water |
| Unknown | Acrylic Polymer |
| 111-77-3 | 2-(2-Methoxyethoxy)-ethanol |
| 13463-67-7 | Titanium Dioxide |
| 25265-77-4 | Trimethylpentanediol Isobutyrate |
| 108419-35-8 | Oxo-Tridecyl Acetate |

Kimya Abractları Servisi
her bir bileşik için bir
CAS kayıt numarası verir.
CAS numaraları bileşiğin
özelliklerini bulmak için
literatür taramasını kolaylaştırır.
Maddeler için
CAS numaraları burada
kutu içerisinde lateks
baskısıyla verilmiştir.



IUPAC Adlandırma Sistemi



Alkil Grupları

Çizelge 4.4 Dallanmamış Alkanlar

| Karbon Atomlarının | | | Karbon Atomlarının | | |
|--------------------|--------|--|--------------------|--------|--|
| Adı | Sayısı | Yapı | Adı | Sayısı | Yapı |
| Metan | 1 | CH ₄ | Heptadekan | 17 | CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃ |
| Etan | 2 | CH ₃ CH ₃ | Oktadekan | 18 | CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃ |
| Propan | 3 | CH ₃ CH ₂ CH ₃ | Nonadekan | 19 | CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃ |
| Bütan | 4 | CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃ | Eiokosan | 20 | CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃ |
| Pentan | 5 | CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃ | Heneikosan | 21 | CH ₃ (CH ₂) ₁₉ CH ₃ |
| Heksan | 6 | CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃ | Dokosan | 22 | CH ₃ (CH ₂) ₂₀ CH ₃ |
| Heptan | 7 | CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ | Trikosan | 23 | CH ₃ (CH ₂) ₂₁ CH ₃ |
| Oktan | 8 | CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃ | Triakontan | 30 | CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃ |
| Nonan | 9 | CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃ | Hentriakontan | 31 | CH ₃ (CH ₂) ₂₉ CH ₃ |
| Dekan | 10 | CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃ | Tetrakontan | 40 | CH ₃ (CH ₂) ₃₈ CH ₃ |
| Undekan | 11 | CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃ | Pentakontan | 50 | CH ₃ (CH ₂) ₄₈ CH ₃ |
| Dodekan | 12 | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃ | Heksakontan | 60 | CH ₃ (CH ₂) ₅₈ CH ₃ |
| Tridekan | 13 | CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃ | Heptakontan | 70 | CH ₃ (CH ₂) ₆₈ CH ₃ |
| Tetradekan | 14 | CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃ | Oktakontan | 80 | CH ₃ (CH ₂) ₇₈ CH ₃ |
| Pentadekan | 15 | CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃ | Nanokontan | 90 | CH ₃ (CH ₂) ₈₈ CH ₃ |
| Heksadekan | 16 | CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃ | Hektan | 100 | CH ₃ (CH ₂) ₉₈ CH ₃ |

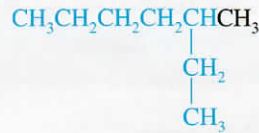
4.3B Dallanmış Zincirli Alkanların Adlandırılması

Dallanmış zincirli alkanlar aşağıdaki kurallara göre adlandırılırlar.

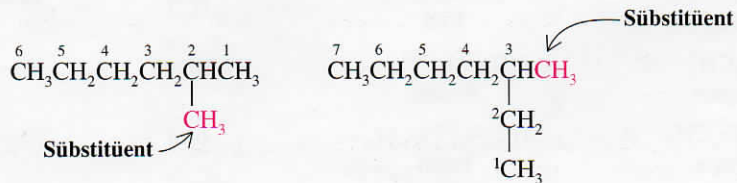
1. Karbon atomlarından oluşan en uzun sürekli zinciri bulunuz; bu zincir alkanın temel adını belirler. Örneğin aşağıdaki bileşiği, en uzun sürekli karbon zinciri altı karbon atomu içerdiğinden *heksan* olarak belirtiriz.



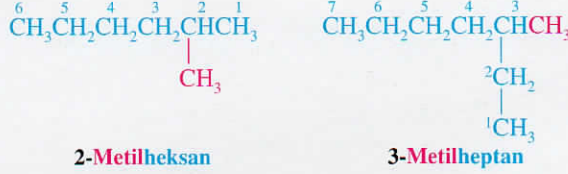
Formülün yazılışına bağlı olarak en uzun sürekli zincir her zaman kolayca görülebilebilir. Örneğin aşağıdaki bileşiğin en uzun sürekli karbon zincirinde yedi karbon atomu bulunduğu ve bundan dolayı da *heptan* olarak belirtildiğine dikkat ediniz.



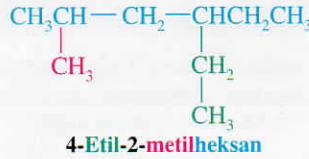
2. En uzun zinciri, süstitüente daha yakın uçtan başlayarak numaralandırınız. Bu kuralı uygulayarak, daha önce gördüğümüz iki alkanı aşağıdaki şekilde numaralandırınız.



3. **Süstitüent grupların yerlerini belirtmek için, kural 2 uygulanarak elde edilen numaralar kullanılır.** Temel ad en son yazılır. Süstitüent grupların yerleri zincirde bağlı oldukları karbon atomunun numarasıyla belirtilir. Numaralar, kelimelerle aralarına çizgi konularak ayrılır. İki örneğimiz sırasıyla 2-metilheksan ve 3-metilheptandır.

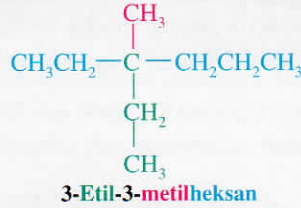


4. **iki veya daha fazla süstitüent bulunduğu, her bir süstitüentin yeri, en uzun zincir üzerinde bağlı olduğu karbon atomunun numarasıyla belirtilir.** Örnek olarak aşağıdaki bileşiği 4-etil-2-metilheksan olarak belirtiriz.



Süstitüentler *alfabetik* (örneğin etil, metilden önce)* sıraya göre yazılır. Alfabetik sıralama yapılırken "di" ve "tri" gibi ön takılar dikkate alınmaz.

5. **Aynı karbon atomu üzerinde iki süstitüent bulunduğu numara iki defa kullanılır.**



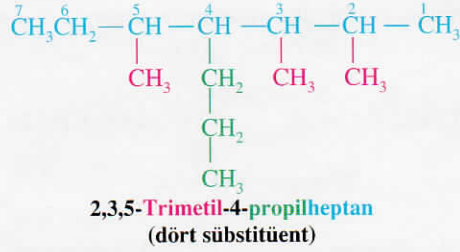
6. **İki veya daha fazla aynı süstitüent varsa bunların sayıları di-, tri-, tetra ön takıları kullanılarak belirtilir.** Her bir süstitüente bir numara verildiğinden emin olunmalıdır. Numaralar, birbirlerinden virgülle ayrılmalıdır.



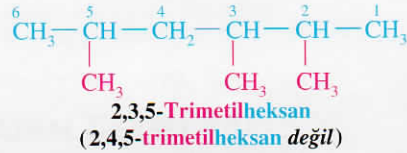
Bu altı kuralı uygulayarak karşılaştığımız alkanların çoğunu adlandırabiliriz. Bazen iki kuralın daha kullanılması gerekebilir.

* Bazı el kitapları grupların yazılışını komplekslik (yani metil, etilden önce) sırasına göre verir. Ancak bu sistemin kullanılışı çok yaygın değildir.

7. Eşit uzunlukta iki zincir olması halinde , üzerinde daha fazla süstitüent bulunduran zincir temel zincir olarak seçilir.



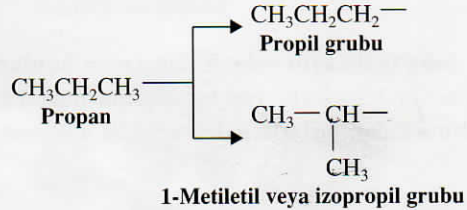
8. İlk dallanma en uzun zincirin her iki ucundan eşit mesafede başlıyorsa, adlandırma, numaralar toplamı daha az olanı seçilir.



4.3C Dallanmış Alkil Gruplarının Adlandırılması

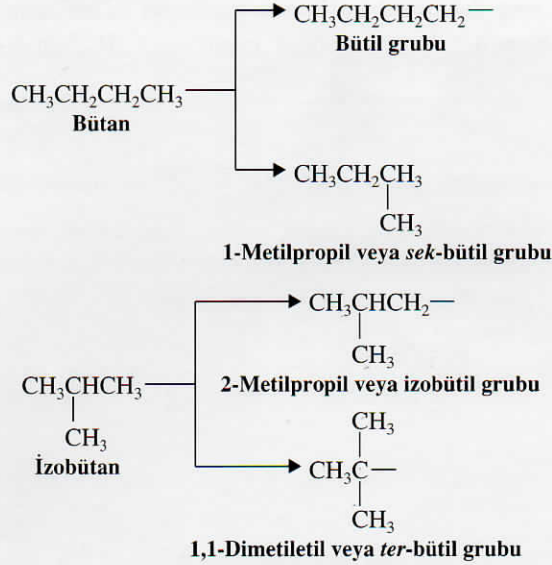
Alt bölüm 4.3 A'da bir alkandan bir uç hidrojenin uzaklaştırılmasıyla oluşturulan metil, etil, propil ve bütül gibi grupların adlarını öğrendiniz. İki karbon atomundan fazla atom içeren alkanlar için birden fazla grup türetilebilir. Örneğin propandan iki grup türetilebilir. Uç hidrojen uzaklaştırılmasıyla **propil grubu** ve merkez karbon atomundan bir hidrojen uzaklaştırılmasıyla **1-metiletil** veya **izopropil grubu** türetilir:

Üç-Karbonlu Gruplar

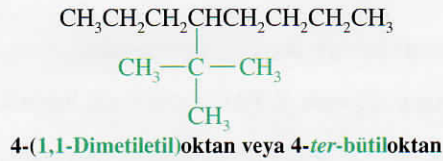
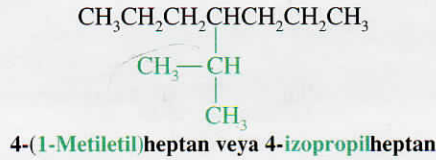


1-Metiletil, bu grubun sistematik ismi; izopropil ise yaygın ismidir. Alkil gruplarının sistematik adlandırılması dallanmış zincirli alkanların adlandırılmasına benzer. *Nu-maralandırmanın ana zincirin dallandığı noktadan başlatılması gerekir.* Dört tane C₄ grubu vardır. İki tanesi bütandan iki tanesi izobütandan* türetilmiştir.

* İzobütan 2-metilpropanın IUPAC tarafından da kabul edilen yaygın adıdır.

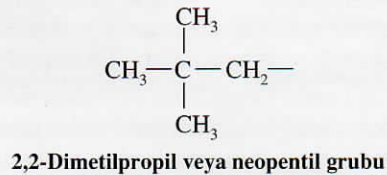
Dört-Karbonlu Gruplar

Aşağıdaki örnekler bu grupların isimlerinin nasıl kullanıldığını göstermektedir.



Yaygın isim olan **izopropil**, **izobütıl**, **sek-bütıl** ve **ter-bütıl** süstitüe olmayan gruplar için IUPAC tarafından kabul edilmiştir ve hâlâ sıkça kullanılırlar. Bu grupları gördüğünüzde kolayca tanıyabilmeniz için ezberlemelisiniz. Bu grupları alfabetik sıraya koyarken yapıları tanımlayan ve isimden çizgi ile ayrılmış italik ön ekleri gözardı etmelisiniz. Böylece *ter*-bütıl etilden önce gelir, ancak etil, izobütıldan önce gelir.*

IUPAC tarafından adı kabul edilmiş bilinmesi gereken bir beş karbonlu grup daha vardır; 2,2-dimetilpropil grubu sıkça **neopentil grubu** olarak adlandırılır.

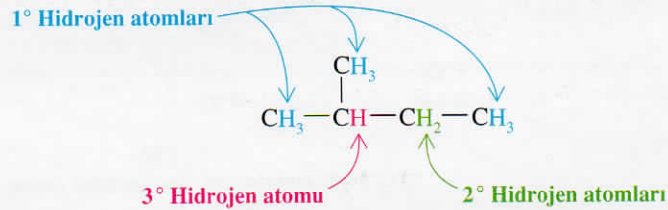


* *i*, *s* ve *t* kısaltmaları bazen *izo*-, *sek*- ve *ter*- yerine kullanılırlar.

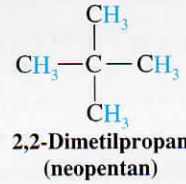
Problem 4.2 ➤ Biraz önce verilen 2,2-dimetilpropile (veya neopentile) ek olarak yedi tane beş karbonlu grup daha vardır. Bunların yapılarını ve her birinin sistematik adını yazınız. b) Problem 4.1'de cevap olarak verdiğiniz C_7H_{16} 'nın dokuz izomerinin de IUPAC adlarını yazınız.

4.3D Hidrojen Atomlarının Sınıflandırılması

Bir alkanın hidrojen atomları bağlı bulundukları karbon atomları esas alınarak sınıflandırılır. Birincil karbona bağlı bir hidrojen birincil hidrojendir (1°) ve bu böyle devam eder. Aşağıdaki bileşiğin, 2-metilbütan, birincil (1°), ikincil (2°) ve üçüncül (3°) hidrojen atomları vardır.



Diğer taraftan, çoğu kez **neopentan** olarak adlandırılan 2,2-dimetilpropan sadece birincil hidrojenlere sahiptir.

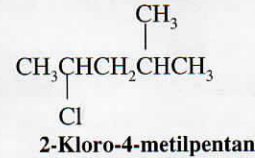
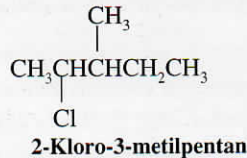


4.3E Alkil Halojenürlerin Adlandırılması

Halojen süstitüenti taşıyan alkanlar IUPAC sisteminde haloalkanlar olarak adlandırılırlar:



Ana zincire halojen ve alkil gruplarının her ikisinin de bağlı olması durumunda zincirin numaralandırılmasına, halojen veya alkil oluşuna bakmaksızın ilk süstitüentin daha yakın olduğu uçtan başlanır. Eğer iki süstitüent de zincir uçlarından eşit uzaklıkta iseler o zaman alfabetik önceliğe sahip grubun bulunduğu uçtan zincir numaralandırılır.



Ancak hâlâ pek çok basit haloalkanlar için yaygın isimler geniş çapta kullanılmaktadır. Bu yaygın adlandırma sisteminde, *fonksiyonel gruba göre adlandıran sistemde*, haloalkanlar alkil halojenürler olarak adlandırılırlar. (Aşağıdaki isimler IUPAC tarafından da kabul edilmiştir.)

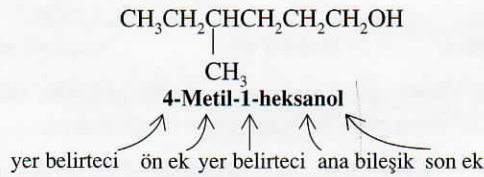


a) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ve b) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ 'nin tüm izomerlerinin IUPAC adlarını yazınız

➤ **Problem 4.3**

4.3F Alkollerin Adlandırılması

IUPAC **sistemik adlandırmada**, bir adın dört özelliği vardır, **yer belirteçleri**, **ön ekler**, **ana bileşik**, ve **bir son ek**. İsmi nasıl oluştuğuna şimdilik bakmaksızın aşağıdaki bileşiği bir örnek olarak ele alalım.

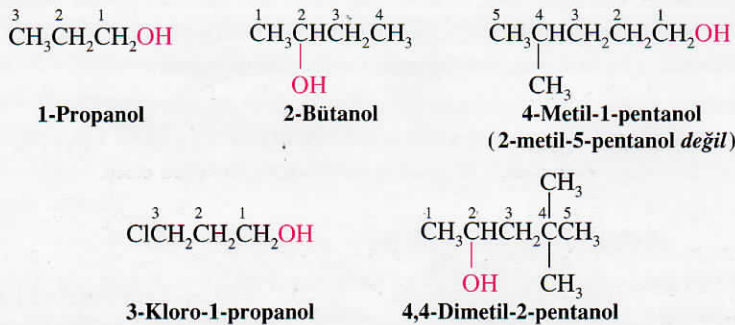


4-Yer belirteci ön ek olarak adlandırılan metil grubunun ana bileşiğe C4 yerinden bağlandığını gösterir. **Ana bileşik** çoklu bağlar içermez ve altı karbonludur, bundan dolayı ana bileşiğin adı **heksanol** ve bir alkol oluşu nedeniyle de **-ol** son eki almıştır. **1-** yer belirteci, hidroksil grubunun C-1'de olduğunu belirtir. **Genel olarak, zincirin numaralandırılmasına son ek olarak adlandırılmış gruba daha yakın olan uçtan başlanır.**

Alkollerin IUPAC sistemik adları oluşturulurken aşağıdaki işlemler takip edilmelidir.

1. **Hidroksil grubunun doğrudan bağlı bulunduğu en uzun zinciri seçiniz.** Bu zincire karşılık gelen alkan ismine **-ol** son ekini ekleyiniz.
2. **En uzun sürekli karbon zincirini, hidroksil grubunu taşıyan karbon daha küçük sayıyı alacak şekilde numaralandırınız.** Bu numarayı yer belirteci olarak kullanarak hidroksil grubunun yerini belirtiniz. Diğer süstituentlerin de karbon zincirindeki yerlerini yer belirteçleri ile belirtiniz.

Aşağıdaki örnekler bu kuralların nasıl uygulandıklarını göstermektedir.



Problem 4.4 ➤ a) $C_4H_{10}O$ ve b) $C_5H_{12}O$ formüllerine sahip tüm izomer alkollerin IUPAC sistematik adlarını yazınız.

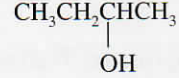
Basit alkoller IUPAC tarafından da onaylanan yaygın (grup adı temel alınarak yapılan) adlandırmayla isimlendirilirler. Daha önce birkaç örnek görmüştük (Alt bölüm 2.7). *Metil alkol*, *etil alkol* ve *izopropil alkol* ek olarak aşağıda formülleri verilen alkoller de dahil olmak üzere bu şekilde adlandırılan çeşitli alkoller vardır.



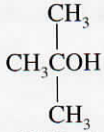
Propil alkol



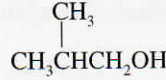
Bütül alkol



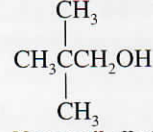
sek-Bütül alkol



ter-Bütül alkol



İzobütül alkol



Neopentil alkol

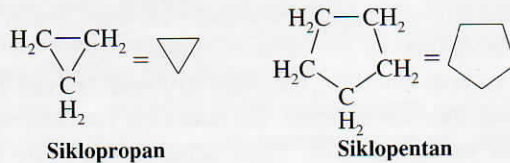
İki hidroksil grubu içeren alkoller, yaygın olarak glikoller olarak adlandırılır. IUPAC sistematik adlandırmaya göre bu bileşiklere **dioller** denir.

| | | | |
|------------------------|--|--|---|
| | $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$ | $\begin{array}{c} CH_3CH-CH_2 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$ | $\begin{array}{c} CH_2CH_2CH_2 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$ |
| Yaygın adı | Etilen glikol | Propilen glikol | Trimetilen glikol |
| Sistematiik adı | 1,2-Etandiol | 1,2-Propandiol | 1,3-Propandiol |

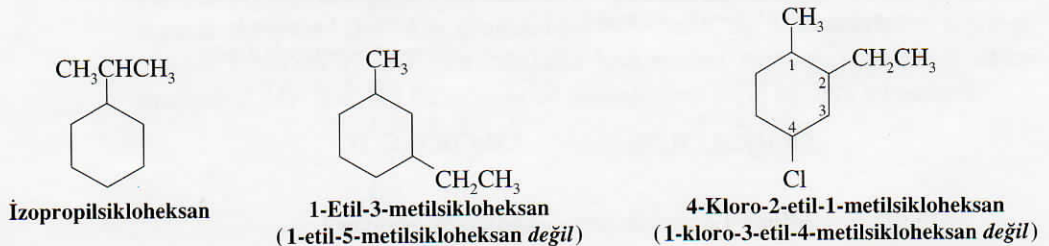
4.4 SIKLOALKANLARIN ADLANDIRILMASI

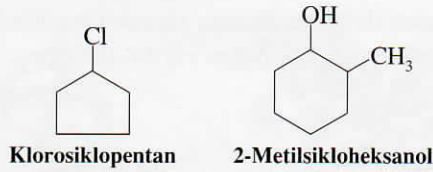
4.4A Tek Halkalı Bileşikler

Sikloalkanlar aynı sayıda karbon atomu içeren alkanların isimleri önüne siklo- ön eki getirilerek adlandırılırlar. Örneğin,

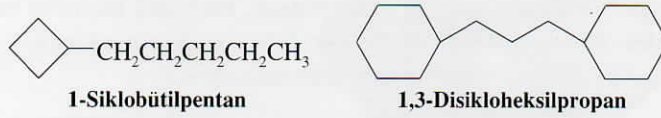


Süstitüe sikloalkanları, *alkilsikloalkanlar*, *halosikloalkanlar*, *alkilsikloalkanoller* vb. gibi adlandırırız. Tek bir süstitüent söz konusu olduğunda yerini belirtmek gerekmez. İki süstitüent olduğunda halkayı alfabetik sırada *öncelikli olandan başlayarak* ve bir sonraki süstitüente mümkün olan daha düşük numarayı verecek yönde numaralandırırız. Üç veya daha fazla süstitüent bulunduğu yeri belirteçlerinin en küçük toplamına götürecek olan süstitüentten başlanarak numaralama yapılır.



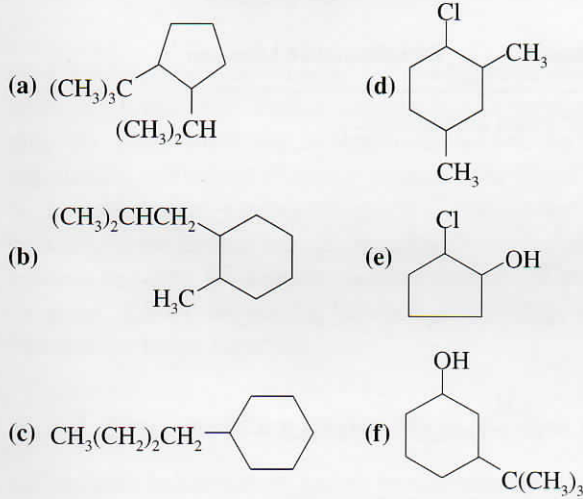


Tek halka sisteminin, daha fazla karbon atomuna sahip bir zincire bağlı bulunduğu veya birden fazla halka sisteminin bir tek zincire bağlı olduğu bileşikler *sikloalkilalkanlar* olarak adlandırmak daha uygundur. Örneğin:



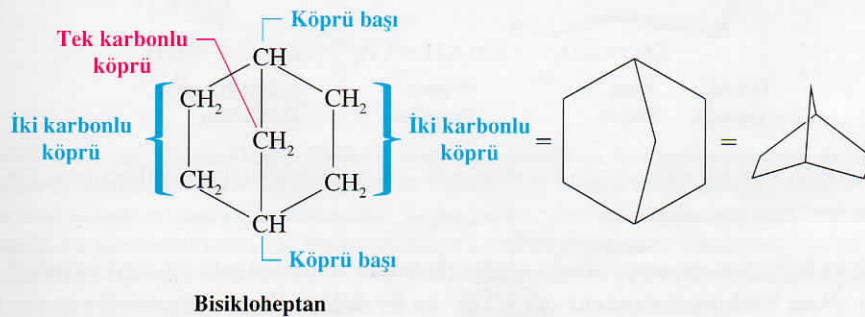
Aşağıdaki süstitüe alkanları adlandırınız.

Problem 4.5

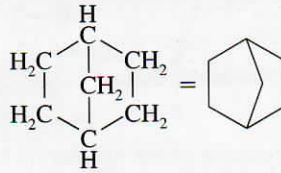


4.4B İki Halkalı (Bisiklik) Bileşikler

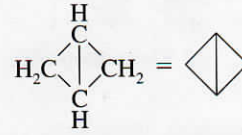
İki bitişik veya köprülü halkalar içeren bileşikler **bisikloalkanlar** olarak adlandırılır. Temel ad olarak halkalardaki toplam karbon sayısına karşılık gelen alkan ismi kullanılır. Örneğin aşağıdaki bileşik yedi karbon içerir ve bu nedenle bisikloheptandır. İki halkaya da ait olan karbonlara köprü başları ve bu karbonları birleştiren her bir bağa, veya atom zincirine köprü denir.



Daha sonra, bisiklo kelimesi ile alkan arasına, parantez içerisinde, her bir köprüde bulunan karbon sayıları büyükten küçüğe doğru yazılır. Örneğin,

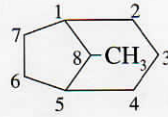


Bisiklo[2.2.1]heptan
(*norbornan* da denir)

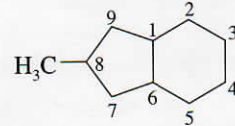


Bisiklo[1.1.0]bütan

Süstitüentler olduğunda köprülül halka sistemi, bir köprü başından başlanarak ve en uzun köprüden diğer köprü başı yönünde ve daha sonraki uzun köprüyle devam ederek numaralandırılır. En kısa köprü en son numaralandırılır.

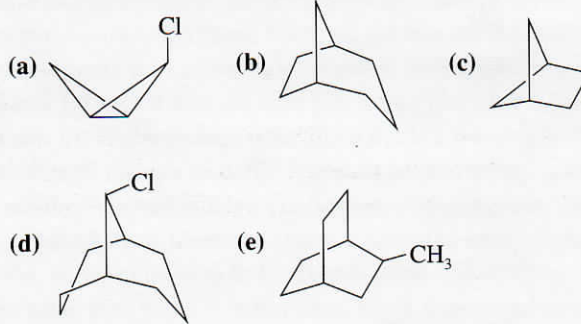


8-Metilbisiklo[3.2.1]oktan



8-Metilbisiklo[4.3.0]nonan

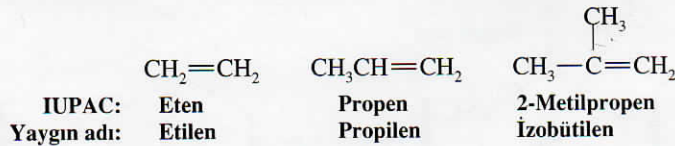
Problem 4.6 ➤ Aşağıdaki bisiklik alkanların her birini adlandırınız.



(f) Bisiklo[2.2.0]heksanın izomeri olan bir bisiklik bileşiğin yapısını yazınız ve adlandırınız.

4.5 ALKENLER VE SİKLOALKENLERİN ADLANDIRILMASI

Alkenler için pek çok yaygın isim hâlâ kullanılmaktadır. Propen sıkça propilen olarak adlandırılır, 2-metilpropen ise sıklıkla izobütilen adını taşır.

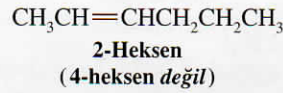
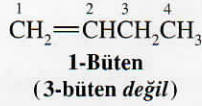


Alkenlerin IUPAC adlandırma kuralları pek çok açıdan alkanların adlandırılmasındakilere benzer.

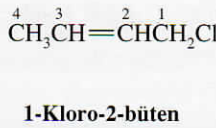
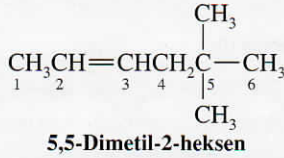
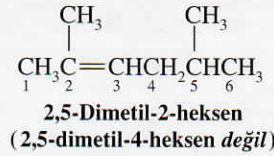
1. İkili bağ içeren en uzun zincir seçilerek temel ad belirlenir ve aynı uzunlukta alkan isminin sonundaki -an takısı -en ile değiştirilir. Böylece, eğer en uzun

zincir beş karbon içeriyorsa alken için temel ad *penten*dir, altı karbon içeriyorsa isim *heksen*dir, vb.

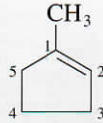
2. Zincir, ikili bağda bulunan her iki karbon atomunu da içerecek şekilde numaralandırılır. Numaralandırma, zincirin ikili bağa daha yakın olan ucundan başlanarak yapılır. İkili bağın yeri, bağın bağlı olduğu karbonlardan küçük numaralı olanla belirtilir:



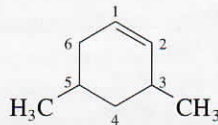
3. Sübstitüentlerin yerleri bağlı bulundukları karbon atomlarının numaraları ile gösterilir.



4. Sikloalkenler, ikili bağ karbonlarına 1 ve 2 numaraları, sübstitüentlere de mümkün olan en küçük numaralar verilecek şekilde numaralandırılır. Sübstitüe sikloalkenleri adlandırırken ikili bağın yerinin belirtilmesi gerekli değildir. Çünkü ikili bağ her zaman C1 ve C2'dir. Aşağıdaki iki örnek bu kuralların uygulamasını göstermektedir.

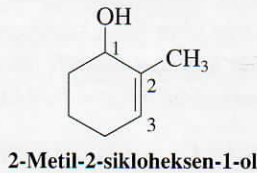
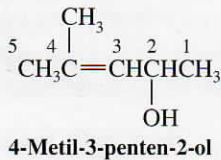


1-Metilsiklopenten
(2-metilsiklopenten değil)



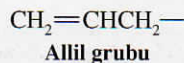
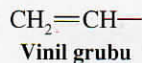
3,5-Dimetilsikloheksen
(4,6-dimetilsikloheksen değil)

5. İkili bağ ve alkol grubu içeren bileşikler alkenoller (veya sikloalkenoller) olarak adlandırılırlar ve numaralama, alkol karbonuna daha küçük numara verilecek yönde yapılır.

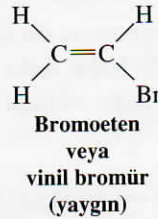


2-Metil-2-sikloheksen-1-ol

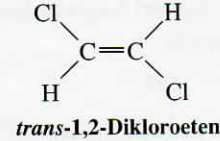
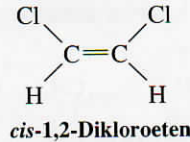
6. Sıkça karşılaşılan iki alkenil grubu *vinil grubu* ve *allil grubu*dur.



Aşağıdaki örnekler bu isimlerin nasıl kullanıldıklarını göstermektedir.

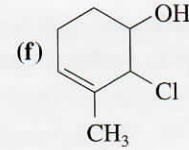
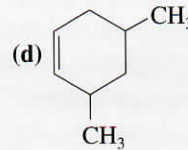
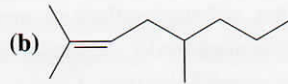
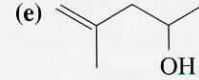
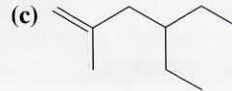


7. Aynı türden iki grup ikili bağın bulunduğu düzlemin aynı tarafında olduğunda bileşik *cis*; zıt tarafta olduğunda ise *trans* olarak adlandırılabilir.



Altbölüm 7.2'de ikili bağ geometrisinin belirtilmesinde kullanılan başka bir yöntem daha göreceğiz.

Problem 4.7 ➤ Aşağıdaki alkenleri IUPAC'a göre adlandırınız.



Problem 4.8 ➤ Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız.

(a) *cis*-3-Okten

(f) 1,3-Dimetilsikloheksen

(b) *trans*-2-Heksen

(g) 3,4-Dimetilsiklopenten

(c) 2,4-Dimetil-2-penten

(h) Vinilsiklopentan

(d) *trans*-1-Kloro-2-büten

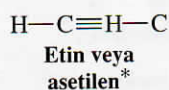
(i) 1,2-Diklorosikloheksen

(e) 4,5-Dibromo-1-penten

(j) *trans*-1,4-dikloro-2-penten

4.6 ALKİNLERİN ADLANDIRILMASI

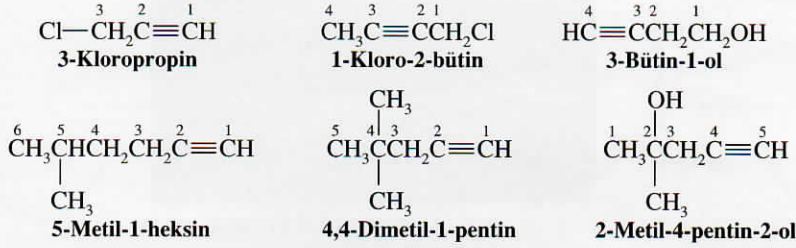
Alkinlerin adlandırılması alkenlerinkine benzer şekilde yapılır. Dallanmamış alkinler, karşılık gelen alkanın **-an** eki yerine **-in** eki getirilerek adlandırılırlar. Zincir, üçlü bağ karbonlarına mümkün olan daha küçük numaralar verilerek numaralandırılır. Üçlü bağın iki karbonundan küçük numaralı olanın numarası üçlü bağın yerini belirtmek için kullanılır. Dallanmamış üç alkinin IUPAC isimleri aşağıda verilmiştir.



* Asetilen adı $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ bileşiği için IUPAC tarafından da kabul edilir ve sıkça kullanılır.

† Seçim yapılması gerektiğinde ikili bağ daha önceliklidir.

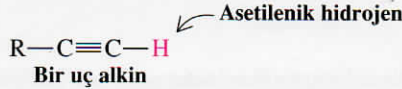
Dallanmış alkinlerdeki ve süstitüe alkinlerdeki süstitüent grupların yerleri de numaralarla belirtilir. Bir alkinol zincirinin numaralandırılmasında –OH grubu üçlü bağdan önceliklidir.



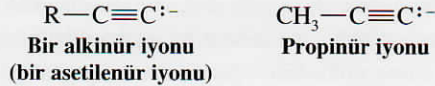
C_6H_{10} formülüne sahip tüm alkinlerin yapılarını ve IUPAC adlarını yazınız.

Problem 4.9

Monosüstitüe asetilenlere veya 1-alkinlere **uç alkinler** denir ve üçlü bağ karbonuna bağlı hidrojen asetilenik hidrojen olarak adlandırılır.



Asetilenik hidrojenin uzaklaştırılmasından sonra oluşan anyon *alkinür iyonu* veya asetilenür iyonu olarak bilinir. Altbölüm 4.18C’de göreceğimiz gibi bu iyonlar sentezlerde yararlıdır.



4.7 ALKAN VE SIKLOALKANLARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

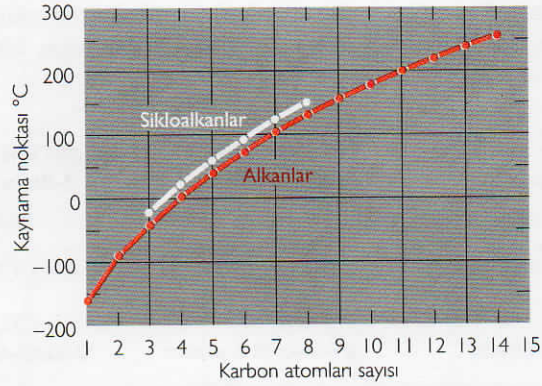
Çizelge 4.4’teki dallanmamış alkanları incelediğimizde her alkanın bir öncekinden bir $-\text{CH}_2-$ grubu ile farklı olduğunu görürüz. Örneğin bütün $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ’tür. Pentan ise $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ’tür. Buna benzer bileşik serilerine, ki her üyesi bir sonrakinden sabit bir birim ile farklıdır, **homolog seriler** denir. Homolog serinin üyelerine ise **homologlar** adı verilir.

Oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta, dallanmamış alkanların homolog serisinin ilk dört üyesi gaz (Şekil 4.3); C_5-C_{17} dallanmamış alkanlar (pentandan heptadekana kadar) sıvı; 18 ve daha fazla karbonlu dallanmamış alkanlar katıdır.

Kaynama Noktaları Dallanmamış alkanların kaynama noktalarında molekül kütlelerinin artması ile düzenli bir artış gözlenmektedir, (Şekil 4.3). Bununla birlikte alkan zincirinin dallanması kaynama noktasını düşürür. Çizelge 4.2’deki C_6H_{14} izomerlerini örnek olarak ele alalım. Heksan $68,7^\circ\text{C}$ ’da kaynar. Birer dalı olan 2-metil ve 3-metil-pentanlar daha düşük sıcaklıkta, sırasıyla $60,3^\circ\text{C}$ ve $63,3^\circ\text{C}$ ’da kaynarlar. 2,3-Dimetil-bütan ve 2,2-dimetilbütanın her biri iki dala sahiptir ve daha düşük sıcaklıklarda kaynarlar (sırasıyla 58°C ve $49,7^\circ\text{C}$).

Bu etki, Altbölüm 2.14’te öğrenmiş olduğumuz van der Waals kuvvetleri ile açıklanabilir. Dallanmamış alkanların molekül kütlelerinin artması ile molekül boyutları ve daha da önemlisi molekül yüzey alanları artar. Artan yüzey alanı ile moleküller arasın-

Şekil 4.3 Dallanmamış alkanların (kırmızı çizgi üzerinde) ve sikloalkanların (beyaz çizgi üzerinde) kaynama noktaları.



Zincir dallanması ve moleküller arası kuvvetler

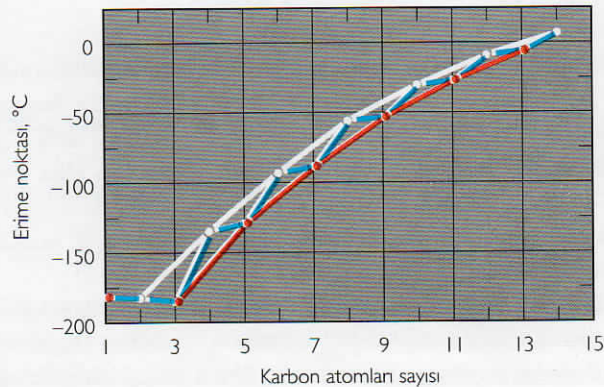
daki van der Waals kuvvetleri de artar. Bu nedenle molekülleri birbirinden ayırmak ve kaynamayı sağlamak için daha fazla enerji (daha yüksek sıcaklık) gereklidir. Zincir dallanması, diğer taraftan, molekülü daha sıkı yapar, yüzey alanını küçülterek kendisi ve komşu moleküller arasındaki van der Waals kuvvetlerini azaltır; bunun sonucunda da kaynama noktası düşer.

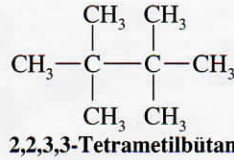
Erime Noktaları Dallanmamış alkanlarda molekül kütlelerinin artışı ile gözlenen düzenli kaynama noktası artışı, erime noktaları için gözlenmez (Şekil 4.4'te mavi çizgi). Çift karbonlu bir dallanmamış alkandan tek karbonlu bir sonrakine ilerledikçe bir değişim gözlenmektedir. Örneğin, propan (en -188°C) etandan (en -183°C) ve hatta metandan bile (-182°C) daha düşük sıcaklıkta erir. Bütan (en -138°C) propandan 50°C daha yüksek, pentandan (en -130°C) ise sadece 8°C daha düşük sıcaklıkta erir. Ancak çift ve tek sayılı alkanların erime noktaları, eğriler üzerinde grafiğe alınırsa (Şekil 4.4, beyaz ve kırmızı çizgiler) artan molekül kütleleri ile erime noktalarında düzenli bir artış olduğu görülür.

Molekül yapısı hakkında bilgi veren X-ışını kırınım çalışmaları gözlenen bu anormalliğin sebebini meydana çıkarmıştır. Çift sayıda karbon atomu olan zincirler kristal halinde birbirine daha yakın olabilmektedirler. Sonuç olarak, zincirler arasındaki çekimler daha güçlüdür ve erime noktaları da daha yüksektir.

Zincir dallanmasının alkanların erime noktalarına etkisini tahmin etmek daha zordur. Ancak genelde, çok simetrik yapıların meydana gelmesine sebep olan dallanmalar sonucunda erime noktaları da anormal derecede yüksektir. Örneğin 2,2,3,3-tetrametilbütan bileşiği $100,7^{\circ}\text{C}$ 'da erir. Kaynama noktası ise sadece altı derece daha yüksektir ($106,3^{\circ}\text{C}$).

Şekil 4.4 Dallanmamış alkanların erime noktaları.





Sikloalkanlar, karşılık gelen açık zincirli olanlardan daha yüksek erime noktalarına sahiptir (Çizelge 4.5).

Yoğunluk Alkanlar ve sikloalkanlar organik bileşikler arasında yoğunluğu en az olan bileşik sınıflarıdır. Tüm alkanlar ve sikloalkanların yoğunlukları $1,00 \text{ g mL}^{-1}$ 'in (suyun 4°C 'daki yoğunluğunun) oldukça altındadır. Bu nedenle petrol (alkanlarca zengin hidrokarbon karışımı) su üzerinde yüzer.

Çözünürlük Çok düşük polarlıklarından ve hidrojen bağı yapma yeteneklerinin olmayışından dolayı alkanlar ve sikloalkanlar neredeyse suda hiç çözünmezler. Sıvı alkanlar ve sikloalkanlar birbirlerinde ve genellikle düşük polarlıktaki çözücülerde çözünürler. Bunların iyi çözüldükleri çözücüler benzen, karbon tetraklorür, kloroform ve diğer hidrokarbonlardır.

4.8 SIGMA BAĞLARI VE BAĞLAR ETRAFINDA DÖNME

Sadece sigma bağına (yani birli bağı) sahip gruplarda bu bağ etrafında dönmeler vardır. Sigma bağı etrafında grupların dönmesinden meydana gelen geçici molekül şekillerine molekülün **konformasyonları** denir. Grupların sigma bağı etrafında dönmeleri sonucu molekülün uğradığı enerji değişiminin analizine ise **konformasyon analizi** adı verilir.

Örnek olarak etan molekülünü ele alalım. CH_3 gruplarının sigma bağı etrafında dönmelerinden kaynaklanan sonsuz sayıda konformasyonun meydana geleceği açıktır. Ancak bu farklı konformasyonların hepsi eş enerjili değildir. Moleküle bir ucundan, karbon-karbon bağı eksenini boyunca, bakıldığında her bir karbona bağlı hidrojenlerin tamamen çapraz (zikkazkl) oldukları konformasyon *en kararlı* olanıdır (yani bu, en düşük potansiyel enerjili konformasyondur). Bu sonuç, bağ elektron çiftlerinin birbirlerini itmeleri ile kolayca açıklanmaktadır. Çapraz konformasyon altı tane karbon-hidrojen bağının elektron çiftlerine, birbirinden mümkün olan en uzak kalma imkanını sağlamaktadır ve bu nedenle en düşüktür.

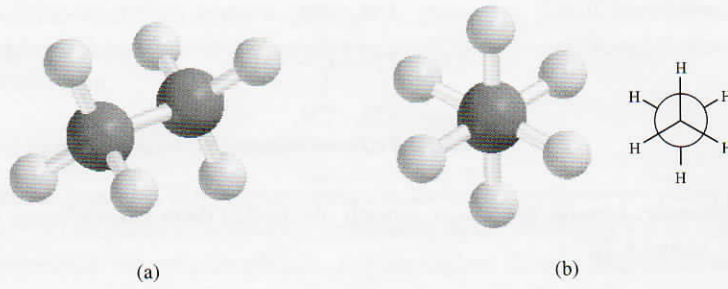


Konformasyon Analizi.



Çizelge 4.5 Sikloalkanların Fiziksel Sabitleri

| Karbon Atomlarının Sayısı | Adı | kn ($^\circ\text{C}$) (1 atm) | en ($^\circ\text{C}$) | Yoğunluk d^{20}_4 (g mL^{-1}) | Kırma İndisi (n^{20}_D) |
|---------------------------|-------------|---------------------------------|-------------------------|--|-----------------------------|
| 3 | Siklopropan | -33 | -126,6 | — | — |
| 4 | Siklobütan | 13 | -90 | — | 1,4260 |
| 5 | Siklopentan | 49 | -94 | 0,751 | 1,4064 |
| 6 | Sikloheksan | 81 | 6,5 | 0,779 | 1,4266 |
| 7 | Sikloheptan | 118,5 | -12 | 0,811 | 1,4449 |
| 8 | Siklooktan | 149 | 13,5 | 0,834 | — |

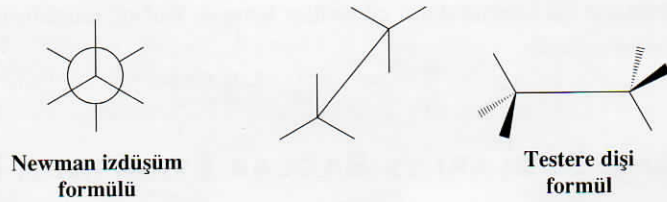
Şekil 4.5 (a) Etanın çapraz konformasyonu. (b) Çapraz konformasyon için Newman izdüşüm formülü.



Melvin S. Newman.

Şekil 4.5'te etan için bir **Newman izdüşüm formülü** çizilmiştir. Newman izdüşüm formülünü çizerken, molekülü bir ucundan, doğrudan karbon-karbon bağ eksenini boyunca gözlediğimizi düşünürüz. Öndeki karbon atomunun bağları  şeklinde, arkadaki karbon bağları ise  olarak gösterilir.

Konformasyonları göstermekte kullanılan bir başka formül türü ise **testere dişi formülleri**dir.



Bu formül, konformasyonu Şekil 4.5'te görüldüğü gibi gösterir. Daha net görünüş için bağların sonundaki hidrojenler yazılmamıştır.

Etanın en az kararlı konformasyonu **çakışık (karartılmış) konformasyondur** (Şekil 4.6). Çakışık konformasyonda, moleküle bir uçtan, karbon-karbon bağ eksenini boyunca bakıldığında, her bir karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarının birbiriyle karşı karşıya gelecek şekilde yönelmiş olduğu görülür (üst üste gelmiş durumda gözlenir). Bu konformasyonda altı karbon-hidrojen bağının elektronları arasındaki itme kuvvetleri en fazladır. Bu nedenle bu konformasyon en yüksek enerjili ve en az kararlı konformasyondur.

Bu durumu grafikte, etan molekülünün enerjisini karbon-karbon bağ etrafında dönmeyen bir fonksiyonu şeklinde çizerek gösteririz. Meydana gelen enerji değişimleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Etanın çapraz ve çakışık konformasyonları arasındaki enerji farkı 12 kJ mol^{-1} 'dir. Birli bağlarda dönmeyi engelleyici bu küçük engele **burulma engeli** denir. Sıcaklık çok düşük (-250°C) olmadığı sürece (verilen herhangi bir anda) etan moleküllerinin çoğunluğu bu engeli aşabilecek kadar yeterli enerjiye sahip olacaktır. Bazı moleküller çapraz

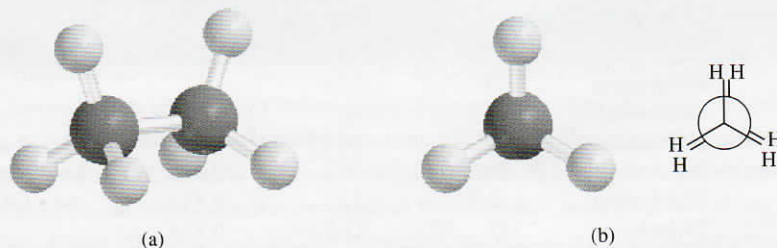


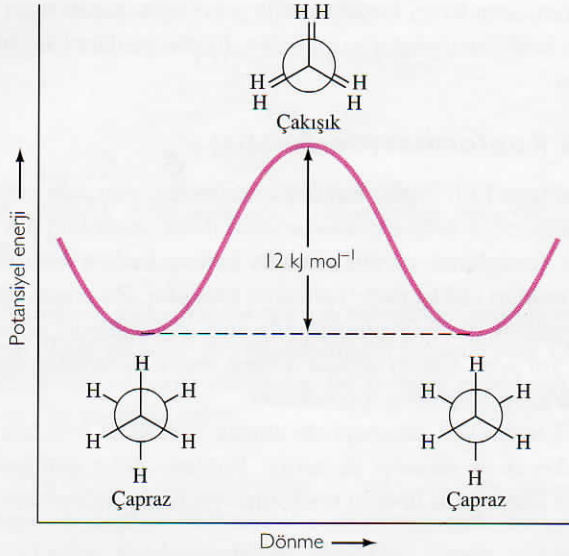
Newman izdüşümleri ve testere dişi formülleri.



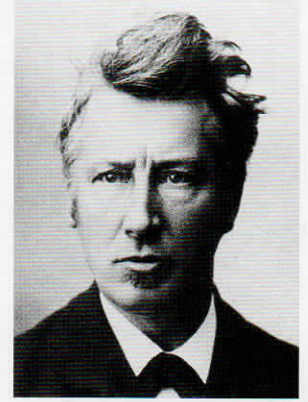
Etanın konformasyon analizi.

Şekil 4.6 (a) Etanın çakışık konformasyonu. (b) Çakışık konformasyon için Newman izdüşüm formülü.





Şekil 4.7 Etanın karbon-karbon bağı etrafındaki grupların dönmesine eşlik eden potansiyel enerji değişimleri.

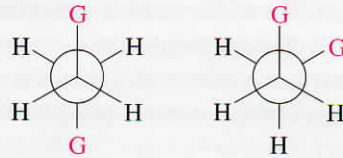


J. H. van't Hoff.

ve çapraza yakın konformasyonlar arasında gidip geleceklerdir. Ancak daha enerjili olanlar, çakışık konformasyon üzerinden diğer çapraz konformasyona geçeceklerdir.

Etan için tüm bunlar ne anlama gelir? Bu soruyu iki şekilde cevaplayabiliriz. Eğer, örneğin bir tek etan molekülünü ele alırsak, bu molekülün, zamanının çoğunu en düşük enerjili çapraz veya çapraza çok yakın bir konformasyonda geçireceğini söyleyebiliriz. Ancak her saniyede diğer moleküllerle birçok defa çarpışarak burulma engelini aşacak enerjiye sahip olacağı için çakışık konformasyon üzerinden çapraz konformasyona geçişler gerçekleşecektir. Çok sayıda etan molekülü için bunu düşünürsek (daha gerçekçi bir durum) herhangi bir anda moleküllerin pek çoğunun çapraz veya çapraza yakın konformasyonlarda bulunacaklarını söyleyebiliriz.

$\text{GCH}_2\text{CH}_2\text{G}$ (G hidrojenlerden farklı bir atom veya bir grup) gibi süstitüe etanlarda dönmeye karşı olan engeller çok daha fazla olmasına karşın, oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklar bile farklı çapraz konformasyonları veya **konformerleri** ayırmak (izole etmek) için yeterli değildir.



Çok düşük sıcaklıklar dışında bu konformerler izole edilemez



Propanın konformasyon analizi

4.9 BÜTANIN KONFORMASYON ANALİZİ

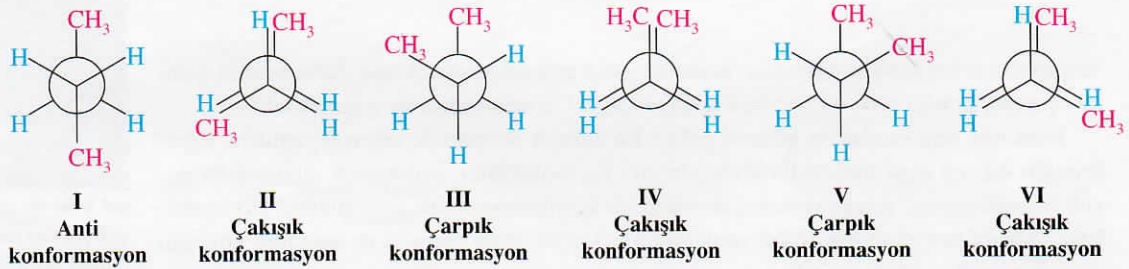
Stereokimya, moleküllerin üç boyutlu yapılarıyla ilgilenen bilim dalıdır. Bölüm 1'den itibaren moleküllerin şekillerini (biçimlerini) dikkate aldığımız için stereokimya hakkında da buraya kadar oldukça bilgimiz oldu. Bu bölümde sikloalkanların ve alkanların konformasyonlarını ayrıntılı şekilde inceleyerek konumuza başlıyoruz. Takip eden bölümlerde bu moleküllerin tepkimelerini stereokimyasıyla inceleyeceğiz. Bölüm 5'te molekülün şekline bağlı olarak ortaya çıkan özelliklerini, "el seçililik" veya **kiralliliği**

incelerken stereokimyanın temel kurallarını da göreceğiz. Şimdi basit bir molekül olan bütanla başlayarak konformasyonlarını ve bu konformasyonlara karşılık olan bağli enerjilerini inceleyelim.

4.9A Bütanın Konformasyon Analizi

Bir molekülde grupların birli bağlar etrafında dönmeleri sırasında meydana gelen enerji değişimlerini incelemeye *konformasyon analizi* denir. Altbölüm 4.8’de etan için böyle bir incelemenin sonuçlarını gördük. Etanda karbon-karbon bağı etrafında dönmeyi engelleyici enerji miktarı (12 kJ mol^{-1}) oldukça küçüktür. Bu engel, dönme sonucu hidrojen atomlarının çakışık duruma gelmeleri ile etan molekülünün potansiyel enerjisinin en fazla olmasına yol açar. Etanın serbest dönme engeli molekülün çakışık konformasyonunun **burulma gerginliğinden** kaynaklanır.

Bütanın C2–C3 bağındaki dönmeyi ele alırsak burada da burulma gerginliğinin olduğunu görürüz. Ancak ek etkenler de vardır. Bunların neler olduğunu görmemiz için bütanın I’den IV’e kadar olan önemli konformasyonlarını incelememiz gerekir.



Bütanın farklı konformasyonlarının bağli potansiyel enerjilerini tartışmak için molekül modellerini yapmalısınız.



Bütan

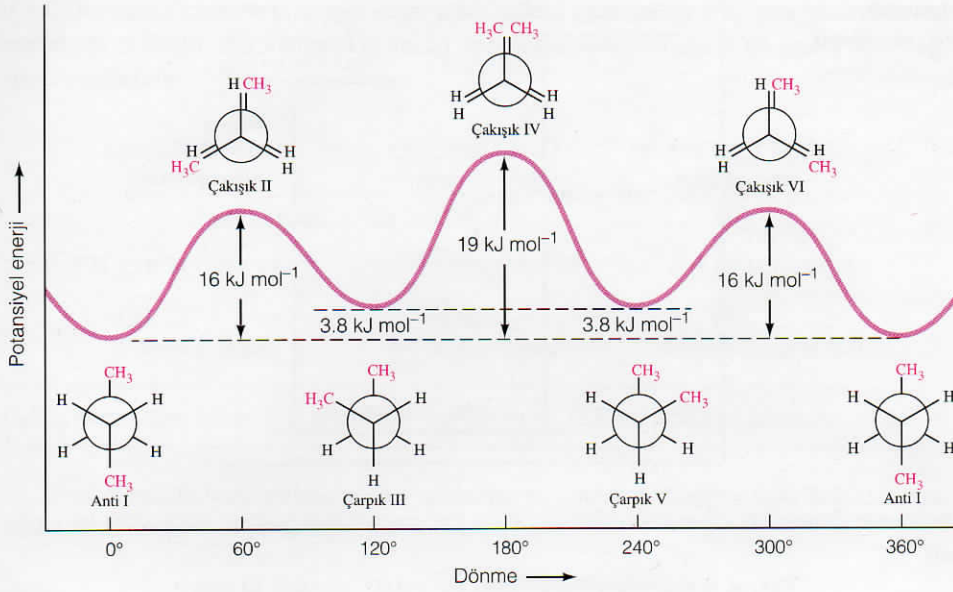
Anti konformasyon (I), gruplar çapraz durumda ve metil grupları birbirinden uzakta olduğu için burulma gerginliğine sahip değildir. Bu nedenle anti konformasyon en karardır. **Çarpık konformasyonlarda (III ve V)** metil grupları birbirine yeterince yakındır ve aralarında van der Waals itme kuvvetleri vardır; iki grubun elektron bulutları o kadar yakındır ki, birbirlerini iterler. Bu itmeler çarpık konformasyonun anti konformasyondan yaklaşık $3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ daha fazla enerjiye sahip olmasına sebep olur.

Potansiyel enerji diyagramında maksimum noktalar çakışık konformasyonları (**II, IV, ve VI**) temsil eder (Şekil 4.8). **II ve VI** çakışık konformasyonlarında sadece burulma gerginliği olmakla kalmayıp ek olarak, çakışık olan metil ve hidrojen atomlarından kaynaklanan van der Waals itmeleri de vardır. Çakışık konformasyon **IV** en fazla enerjiye sahiptir çünkü, burulma gerginliğine ek olarak, çakışık metil grupları arasında büyük van der Waals itme kuvvetleri de vardır.

Bütan molekülünde dönmeye karşı olan engeller etan molekülündekinden daha büyük olmasına rağmen yine de oda sıcaklığında anti ve çarpık konformasyonları izole etmemize izin verecek büyüklükte değildir. Sadece aşırı düşük sıcaklıklarda bu engelleri aşabilecek enerjiye sahip olmayabilirler.

Daha önce van der Waals kuvvetlerinin *çekme kuvvetleri* olabileceklerini gördük. Burada bu kuvvetlerin *itme kuvvetleri* de olabileceklerini görüyoruz. Van der Waals kuvvetlerinin çekme veya itmeye sebep olmasını belirleyen, iki grup arasındaki mesafedir. Polar olmayan iki grubun birbirine yaklaşmaları sırasında gruplardan birindeki, anlık simetrik olmayan elektron dağılımı diğer grupta zıt polarlanmayı indükler. İki grubun bu kısımlarındaki zıt yükler, bunlar arasındaki çekimi sağlar. Bu çekim iki grubun çekirdekleri arasındaki mesafenin azalması ile maksimuma

Şekil 4.8 Bütanın C2-C3 bağı etrafındaki dönmeden kaynaklanan enerji değişimleri.



kadar artar. Çekim kuvvetlerinin maksimum olduğu çekirdekler arası mesafe, iki grubun yarıçaplarının toplamına eşittir. Bu yarıçaplara *van der Waals yarıçapları* denir. Bir grubun van der Waals yarıçapı gerçekte onun büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Eğer iki grup birbirine van der Waals yarıçaplarının toplamından daha yakın mesafeye yaklaşırlarsa bunlar arasındaki etkileşim itme şeklinde gerçekleşir. Bunların elektron bulutları birbirlerine nüfuz etmeye ve kuvvetli elektron – elektron etkileşimleri meydana gelmeye başlar.

2-Metilbütanın C2-C3 bağındaki dönmeden kaynaklanan enerji değişimlerini gösteren, Şekil 4.8'dekine benzer bir eğri çiziniz. Enerji değişimlerinin gerçek sayısal değerleri ile ilgilenmeniz gerekmez, ancak tüm maksimum ve minimumlara karşılık gelen uygun konformasyonları yazınız.

Problem 4.10

4.10 SIKLOALKANLARIN BAĞLI KARARLILIKLARI: HALKA GERGINLIĞI

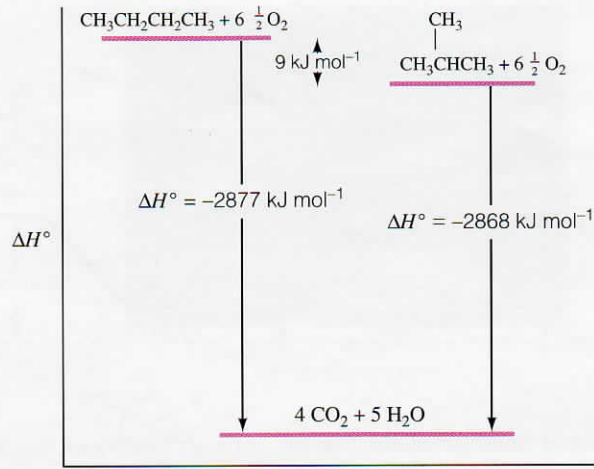
Sikloalkanların hepsi aynı bağlı kararlılığa sahip değildir. Yanma ısılarından elde edilen veriler (Altbölüm 4.10A) göstermektedir ki, sikloheksan en kararlı sikloalkandır, siklopropan ve siklobütan ise çok daha az kararlıdır. Siklopropan ve siklobütanın bağlı kararsızlıkları, onların halkalı yapılarının bir sonucudur ve bu nedenle bu halkaların **halka gerginliği**ne sahip oldukları söylenir. Deneysel olarak bunu nasıl gösterebileceğimizi görmek için sikloalkanların bağlı yanma ısılarını incelememiz gerekir.

4.10A Yanma Isıları

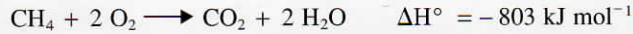
Bir bileşiğin **yanma ısı**sı, bileşiğin tam yükseltgenmesi için olan entalpi değişimidir.

Bir hidrokarbon için tam yükseltgenme, onu karbon dioksit ve suya dönüştürmek anlamına gelir. Bu, deneysel olarak gerçekleştirilebilir ve ortaya çıkan ısı miktarı ka-

Şekil 4.9 Yanma ısıları, izobütanın bütandan 9 kJ mol^{-1} daha kararlı olduğunu göstermektedir.

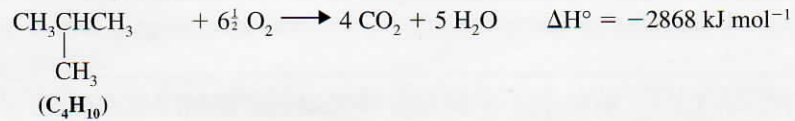
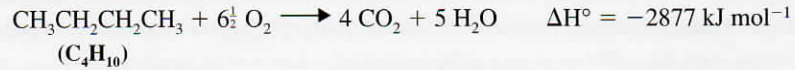


lorimetre denen bir cihazla ölçülebilir. Örneğin, metan için yanma ısı -803 kJ mol^{-1} dir.



İzomerik hidrokarbonların her birinin 1 molünün tam yanması için aynı miktarda oksijene gerek olacaktır ve aynı mol sayısında karbon dioksit ve su meydana gelecektir. Bu nedenle yanma ısılarından yararlanarak izomerlerin bağli kararlılıklarını bulabiliriz.

Örnek olarak bütan ve izobütanın yanmalarını ele alalım:



Bütanın yanmasında izobütanın yanmasına göre daha fazla ısı açığa çıktığından, bütan daha fazla potansiyel enerji içermelidir. Bu yüzden izobütan *daha kararlı* olmalıdır. Şekil 4.9 bu karşılaştırmayı göstermektedir.

4.10B Sikloalkanların Yanma Isıları

Sikloalkanlar bir *homolog seri* oluştururlar. Serinin her üyesi kendinden hemen önce gelen üyeden sabit bir $-\text{CH}_2-$ grubu kadar farklıdır. Böylece bir sikloalkanın yanması için genel bir eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.



Sikloalkanların izomer olmayışları nedeniyle bunların yanma ısıları doğrudan karşılaştırılmaz ancak açığa çıkan ısının CH_2 grubu başına düşen miktarını hesaplayabiliriz. Böylece sikloalkanların kararlılıkları doğrudan karşılaştırılabilir. Böyle bir araştırmanın sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Bu sonuçların incelenmesinden birkaç gözlem ortaya çıkmaktadır.

1. Sikloheksan, CH_2 grubu başına en düşük yanma ısısına ($658,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) sahiptir. Bu miktar, halkalı olmayan, dolayısıyla halka gerginliğine sahip olmayan dallanmamış alkanlardakinden farklı değildir. Bu nedenle sikloheksanın bir halka gerginliğine

Çizelge 4.6 Sikloalkanların Yanma Isıları ve Halka Gerginlikleri

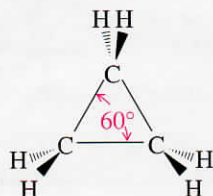
| Sikloalkan (CH_2) _n | n | Yanma Isısı (kJ mol ⁻¹) | CH ₂ Grubu Başına Yanma Isısı (kJ mol ⁻¹) | Halka Gerginliği (kJ mol ⁻¹) |
|---|----|--|---|--|
| Siklopropan | 3 | 2091 | 697,0 | 115 |
| Siklobütan | 4 | 2744 | 686,0 | 109 |
| Siklopentan | 5 | 3320 | 664,0 | 27 |
| Sikloheksan | 6 | 3952 | 658,7 | 0 |
| Sikloheptan | 7 | 4637 | 662,4 | 27 |
| Siklooktan | 8 | 5310 | 663,8 | 42 |
| Siklononan | 9 | 5981 | 664,6 | 54 |
| Siklodekan | 10 | 6636 | 663,6 | 50 |
| Siklopentadekan | 15 | 9885 | 659,0 | 6 |
| Dallanmamış alkan | | | 658,6 | — |

sahip olmadığını kabul edebiliriz ve diğer sikloalkanları karşılaştırmada standart olarak alabiliriz. Diğer sikloalkanların halka gerginliklerini (Çizelge 4.6), 658,7 kJ mol⁻¹ ile n 'yi çarparak elde ettiğimiz sonucu sikloalkanın yanma ısısından çıkararak hesaplayabiliriz.

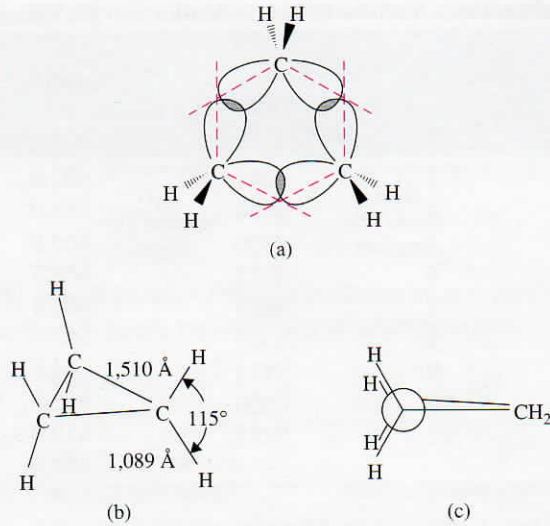
2. Siklopropanın yanmasında CH₂ grubu başına açığa çıkan ısı miktarı en fazladır. Bu nedenle siklopropan molekülleri en büyük halka gerginliğine (115 kJ mol⁻¹, Çizelge 4.6) sahip olmalıdır. Siklopropan molekülünün yanmasında CH₂ grubu başına en fazla ısı enerjisi açığa çıktığından CH₂ grubu başına en fazla potansiyel enerjiyi siklopropan içerir. Sonuç olarak halka gerginliği, halkalı moleküllerin içerdikleri potansiyel enerji miktarına bağlıdır. Bir molekül ne kadar fazla halka gerginliğine sahipse potansiyel enerjisi o kadar fazladır ve halkalı homologları ile karşılaştırıldığında daha az kararlıdır.
3. Siklobütan yandığında bir CH₂ grubu için açığa çıkan enerji miktarının homolog seri bileşiklerinde ikinci sırada olduğu görülür. Bunun sonucu olarak siklobütan halka gerginliği büyüklüğü açısından ikinci sıradadır (109 kJ mol⁻¹).
4. Diğer sikloalkanlar da değişen oranlarda halka gerginliğine sahiptir, ancak bağıl miktarlar fazla değildir. Siklopentan ve sikloheptan aynı oranda, orta miktarda halka gerginliğine sahiptir. 8, 9, 10 üyeli halkalar biraz daha büyük miktarda halka gerginliği gösterirler. 15 üyeli bir halka çok az miktarda halka gerginliğine sahiptir.

4.1 | SIKLOPROPAN VE SIKLOBÜTANDAKİ HALKA GERGINLIĞININ KAYNAĞI: AÇI VE BURULMA GERGINLIĞI

Alkanlardaki karbon atomları sp^3 melezleşmiştir. sp^3 Melezleşme yapmış bir atomun normal düzgün dörtüzlü bağ açısı 109,5° dir. Siklopropanda (eşkenar üçgen şeklinde bir molekül) iç açılar 60° olmalıdır ve bu yüzden ideal açıdan çok büyük ölçüde (49,5°) saptmaları gerekir.



Şekil 4.10 (a) Siklopropanda karbon karbon bağları arasındaki baş başa orbital örtüşmesi tam olarak gerçekleşmez. Bunun sonucu olarak daha zayıf, “eğilmiş” bağlar ve açı gerginliği ortaya çıkar. (b) Siklopropanda bağ uzunlukları ve bağ açıları. (c) Newman izdüşüm formülünde bir karbon-karbon bağı boyunca bakıldığında çakışık hidrojenler görülebilir. (Diğer iki bağ boyunca bakıldığında aynı görüntü gözlenir.)



İç bağ açılarının bu şekilde sıkıştırılması **açı gerginliğine** sebep olur. Siklopropan halkasının açı gerginliği sp^3 melez orbitallerinin alkanlarda olduğu kadar (alkanlarda baş-baş örtüşme tam gerçekleşir) etkin örtüşmemelerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.10a). Siklopropanın karbon-karbon bağları çoğu zaman “eğik” oldukları şeklinde tanımlanırlar. Orbital örtüşmesi daha az etkindir. (Bu bağlarda kullanılan orbitaller saf sp^3 değildir, p karakterleri daha fazladır). Siklopropanın karbon-karbon bağları zayıftır ve sonuç olarak molekülün potansiyel enerjisi yüksektir.

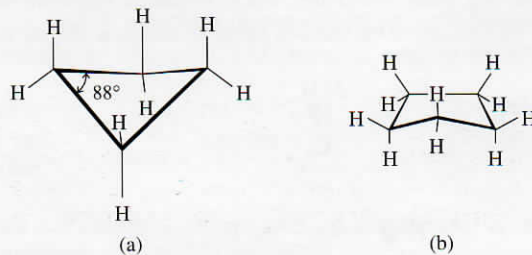
Siklopropanın halka gerginliğinin en büyük sebebi açı gerginliği olmakla beraber, başka nedenleri de vardır. Halka düzlemsel olduğu için (ki bu bir zorunluluk) hidrojen atomları *çakışık* (Şekil 4.10b,c) ve molekül, burulma gerginliğine de sahiptir.

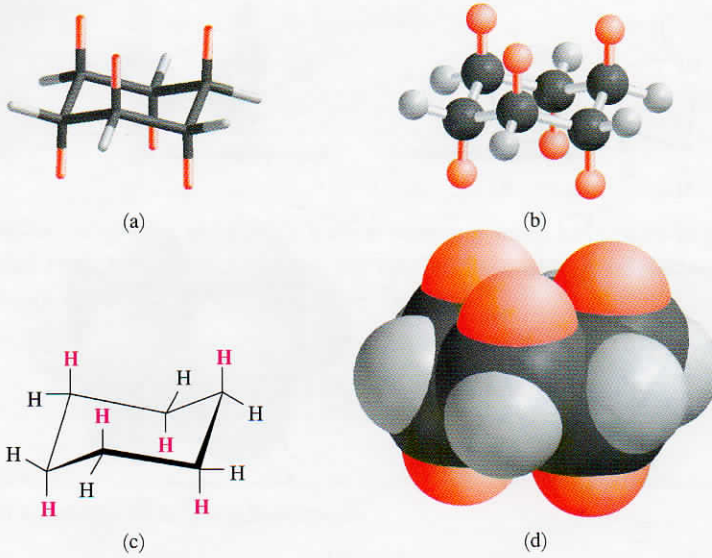
Siklobütan da önemli ölçüde açı gerginliğine sahiptir. İç açılar 88° ’dir ve normal düzgün dörtyüzlü bağ açısından 21° kadar bir sapma vardır. Siklobütan halkası düzlemsel değil hafifçe “katlanmış”tır (Şekil 4.11 a). Siklobütan düzlemsel olsaydı açı gerginliği biraz daha az olacaktı (iç açılar 88° yerine 90° olacaktı), ancak bu kez, burulma gerginliği, sekiz hidrojenin tamamının çakışık durumda olmaları nedeniyle çok daha fazla olacaktı. Siklobütan halkası hafifçe katlandığında veya eğildiğinde açı gerginliğinin artışından daha fazla burulma gerginliği kaybı olacaktır.

4.1.1A Siklopentan

Düzgün beşgenin iç açıları 108° ’dir ki, bu değer normal düzgün dört yüzlü bağ açısı olan $109,5^\circ$ ’ye çok yakındır. Bu nedenle siklopentan molekülleri düzlemsel olsalardı çok az açı gerginliğine sahip olacaktı. Ancak düzlemsellik 10 hidrojen atomunun ça-

Şekil 4.11 (a) Siklobütanın “katlanmış” veya “bükülmüş” konformasyonları. (b) Siklopentanın “bükülmüş” veya “zarf” konformasyonu. Bu yapıda ön taraftaki karbon yukarıya doğru bükülmüştür. Gerçekte molekül esneyebilir ve konformasyon sürekli değişir.



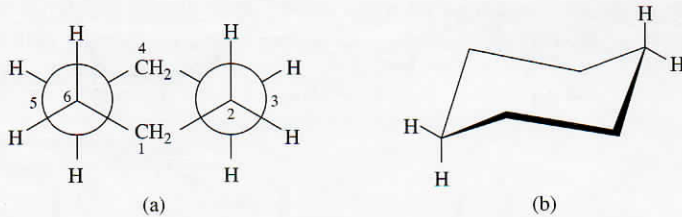


Şekil 4.12 Sikloheksanın sandalye konformasyonunun gösterimleri. (a) sadece karbon iskeleti; (b) karbon ve hidrojen atomları; (c) çizgisel çizim; (d) sikloheksanın uzay doldurma modeli. İki tür hidrojen süstituentinin olduğuna dikkat ediniz – açıkça yukarı ve aşağı doğru yönelmiş olanlar (kırmızı ile gösterilmiş) ve halka çevresinde aşağı yukarı olarak yönelmeleri daha zor tanımlanabilenler (gri veya siyah ile gösterilmiş). Bunu daha sonra Altbölüm 4.13'te tartışacağız.

kıvrık konformasyonda olmasını sağlayacağından önemli ölçüde burulma gerginliği artışına sebep olacaktır. Bunun sonucunda, siklopentan da siklobütan gibi hafifçe bükülmüş bir konformasyonu benimser ki burada halka atomlarından biri veya ikisi diğerlerinin bulunduğu düzlemin dışında kalır (Şekil 4.11b). Bu, burulma gerginliğinin bir kısmını azaltır. Karbon-karbon bağları fazla bir enerji değişikliği olmadan hafifçe burkulabilir ve düzlem dışı atomların düzlem içine, diğerlerinin ise dışarı hareket etmelerine sebep olur. Bu nedenle molekül esnektir ve bir konformasyondan diğerine hızlıca geçer. Küçük bir açı ve burulma gerginliğine sahip olan siklopentan neredeyse sikloheksan kadar kararlıdır.

4.12 SIKLOHEKSANIN KONFORMASYONLARI

Sikloheksan halkasının en kararlı konformasyonunun Şekil 4.12'de gösterilen "sandalye" konformasyonu olduğu yönünde önemli kanıtlar vardır. Düzlemsel olmayan bu yapıda karbon-karbon bağ açılarının tümü $109,5^\circ$ 'dir ve açı gerginliği yoktur. Herhangi bir karbon-karbon bağı boyunca (Şekil 4.13) bakıldığında atomların tamamen çapraz şekilde yer aldığı görülür. Bu yapıda sikloheksan halkasının karşıt köşelerinde bulunan hidrojen atomları birbirinden maksimum uzaklıktadır.



Şekil 4.13 (a) Sikloheksanın sandalye konformasyonunun Newman izdüşümü. (Gerçek model ile karşılaştırmalar yapıldığında bu formüllendirmenin daha anlaşılır olduğu görülür ve benzer çapraz düzenlemeler, başka karbon-karbon bağlarının seçilmesi durumunda da gözlenmektedir.) (b) Halka sandalye konformasyonunda olduğunda karşıt köşelerdeki hidrojen atomlarının (C1 ve C4 ile gösterilen) arasındaki mesafenin büyük oluşunun açıklaması.

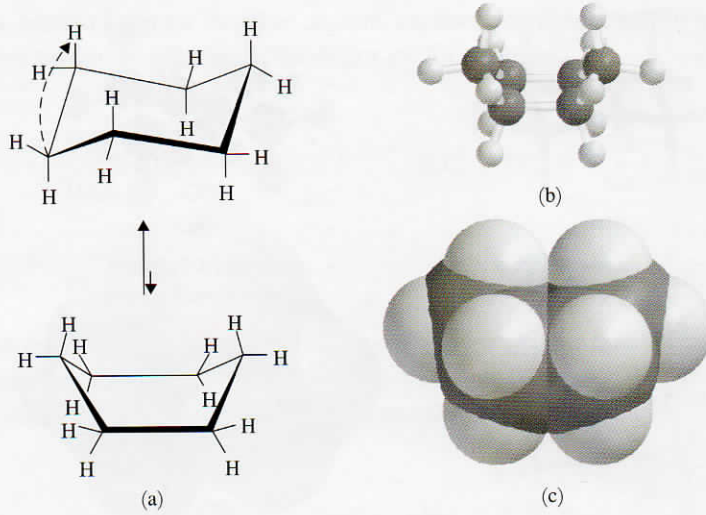


Bir molekül modelinin kullanılması, bunun anlaşılmasına ve sonraki konformasyon analizleri üzerindeki tartışmalara oldukça fazla yardımcı olabilir. Altbölümler 4.12–4.14'ü okurken modellerle "sonuna kadar takip etmenizi" öneririz.



Sikloheksanın sandalye konformasyonu

Şekil 4.14 (a) Sikloheksanın kayak konformasyonu, sandalye konformasyonuna bir uçundan üstten (veya alttan) fiske vurarak (devirerek) elde edilir. Bu devrilme yalnızca karbon-karbon bağları etrafında bir dönmeye bağlıdır. (b) Kayık konformasyonunun top ve çubuk modeli. (c) uzay doldurma modeli.



Halkanın karbon-karbon birli bağlarındaki kısmî dönmeler sonucu sandalye konformasyonu, "kayık" konformasyonu denen bir başka şekil alabilir (Şekil 4.14). Kayık konformasyonu da aynen sandalye konformasyonu gibi açı gerginliğine sahip değildir.

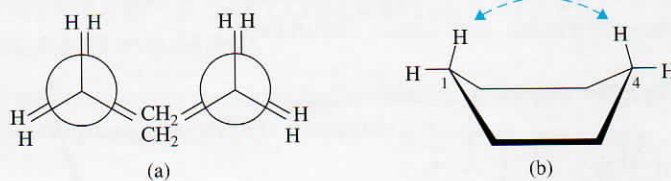
Bununla beraber, kayak konformasyonunda burulma gerginliği vardır. Kayık konformasyonunda herhangi bir uçtan karbon-karbon bağı eksenleri boyunca (Şekil 4.15a) bakıldığında bu karbon atomlarındaki hidrojenlerin çakışık oldukları görülür. Buna ek olarak C1 ve C4'teki iki hidrojen atomu birbirine o kadar yakındır ki aralarında var der Waals itmeleri meydana gelir (Şekil 4.15b). Bu son etkiye kayak konformasyonunun "bayrak direği" etkileşimi denir. Burulma gerginliği ve bayrak direği etkileşimleri kayak konformasyonunun sandalye konformasyonundan daha yüksek enerjili olmasına yol açar.

Daha kararlı olmasına rağmen sandalye konformasyonu kayak konformasyonundan daha az esnektir. Kayık konformasyonu oldukça esnektir. Kayık konformasyonu yeni bir şekle esneyerek —burkulmuş kayak konformasyonu (Şekil 4.16)— burulma enerjisinin bir kısmını bırakır; aynı anda bayrak direği etkileşimleri de azalır. Bunun sonucu olarak burkulmuş kayak konformasyonu kayak konformasyonundan daha düşük enerji-

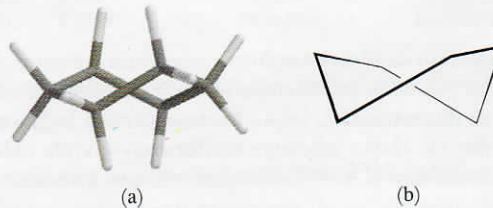


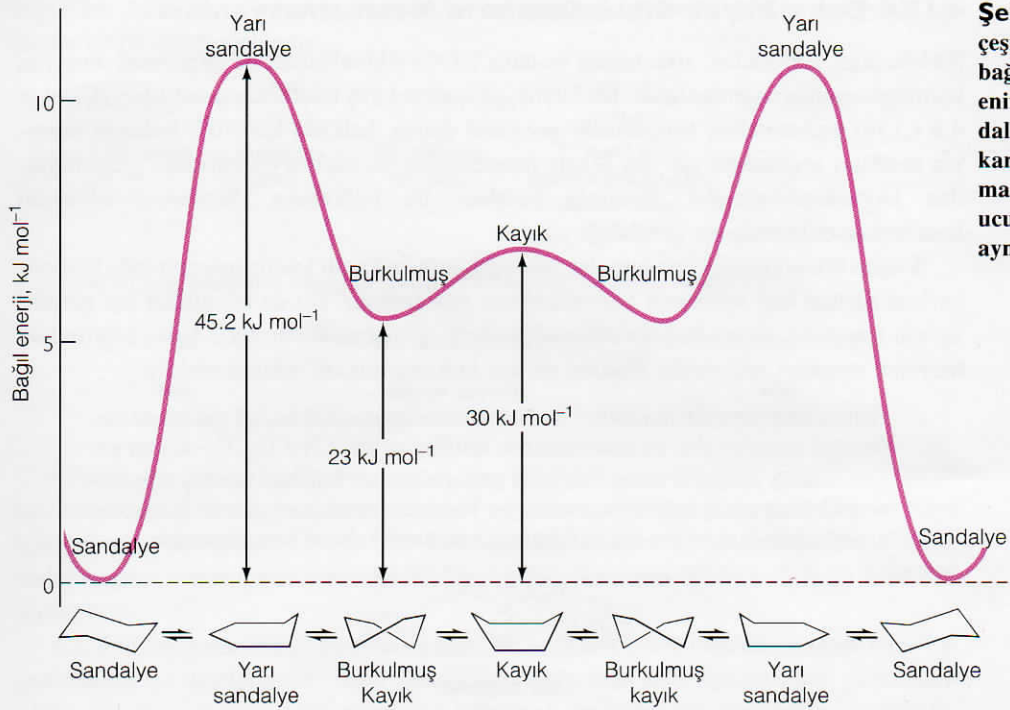
Sikloheksanın sandalye ve kayak yapılarının molekül modellerini yaptığımızda bu iki yapı arasındaki farklılığı daha iyi anlayacağımız.

Şekil 4.15 (a) Sikloheksanın kayak konformasyonuna ait çakışık konformasyonunun gösterimi. (b) Kayık konformasyonunda C1 ve C4 hidrojen atomları arasındaki bayrak direği etkileşimi.



Şekil 4.16 (a) Karbon iskeleti ve (b) Sikloheksanın burkulmuş konformasyonunun çizgisel çizimi.





Şekil 4.17 Sikloheksanın çeşitli konformasyonlarının bağıl enerjileri. Maksimum enerjili konumlar yarı sandalye konformasyonlarına karşılıktır. Bu konformasyonda halkanın bir ucundaki karbon atomları aynı düzlemedir.

lidir. Esneyerek kazanılan bu kararlılık burkulmuş konformasyonun sandalye konformasyonundan daha kararlı olması için yeterli değildir. Sandalye konformasyonunun burkulmuş yapıdan yaklaşık 21 kJ mol⁻¹ daha düşük enerjili olduğu hesaplanmıştır.

Sikloheksanın sandalye, kayık ve burkulmuş konformasyonları arasındaki enerji engelleri yeterince düşük (Şekil 4.17) olduğu için bu konformasyonların oda sıcaklığında ayrışmaları imkansızdır. Oda sıcaklığındaki moleküllerin ısı enerjileri her bir saniyede 1 milyon birbirine dönüşüme yol açabilecek kadar büyüktür. **Sandalye konformasyonunun daha kararlı olmasından dolayı herhangi bir anda, moleküllerin % 99 undan daha fazlasının sandalye konformasyonunda olduğu hesaplanmıştır.**



Sikloheksan konformasyonlarının birbirine dönüşümü



Derek Barton.



Odd Hassel.

“Konformasyon kimyası ilkelerinin geliştirilmesi ve uygulanması çalışmalarıyla Derek H. R. Barton (1918-1998, Texas A&M Üniversitesi Kimya Profesörü) ve Odd Hassel (1897-1981, Oslo Üniversitesi Fizik Kimya Kürsü Başkanı) 1969 yılında Nobel ödülünü paylaştılar. Onların çalışmaları sadece sikloheksanın konformasyonlarının değil bu halkayı içeren steroidler (Altbölüm 23.4) ve diğer bileşiklerin yapılarının da daha iyi anlaşılmasına yol açmıştır.

4.12A Daha Büyük Sikloalkanların Konformasyonları

Sikloheptan, siklooktan, siklononan ve daha büyük sikloalkanlar da düzlemsel olmayan konformasyonlarda bulunurlar. Bu büyük sikloalkanların küçük kararsızlıkları (Çizelge 4.6 s.156) muhtemelen, *transanular gerginlik* denen, halkada karşılıklı bulunan hidrojen atomları arasındaki van der Waals itmelerinden ve başlıca da burulma gerginliğinden kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, bu halkaların düzlemsel olmayan konformasyonlarında açılı gerginliği yoktur.

X-ışını kristalografik incelemeler, siklodekannın en karalı konformasyonunda karbon-karbon-karbon bağ açılarının 117° olduğunu göstermiştir. Bu da bir miktar açılı gerginliğinin işaretidir. Geniş bağ açıları, molekülere, genişlemek suretiyle halka etrafındaki hidrojen atomları arasındaki itmeleri en aza indirme imkanı veriyor olabilir.

Halka oldukça büyük olmadıkça bir sikloalkanın ortasındaki boşluk çok küçüktür. Örneğin hesaplamalar, siklooktadekannın, içerisinden bir $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ zinciri geçirilebilecek en küçük halka olduğunu göstermektedir. Bununla beraber zincirlerle geçirilmiş geniş halkalı moleküller ve bir zincirin halkaları gibi iç içe geçmiş geniş halkalı moleküller (bu moleküllere **katenanlar** denir) sentezlenmiştir.

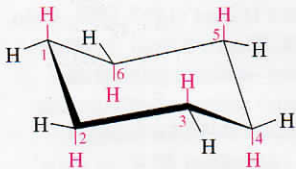


Bir katenan
($n \geq 18$)

1994 yılında J. F. Stoddart ve arkadaşları (Birmingham Üniversitesi, İngiltere) beş adet iç içe geçmiş halka içeren bir katenanın sentezini başardılar. Halkaların olimpiik sembolde olduğu gibi iç içe geçmiş olmasından dolayı bu bileşiğe **olimpiadan** adını verdiler.

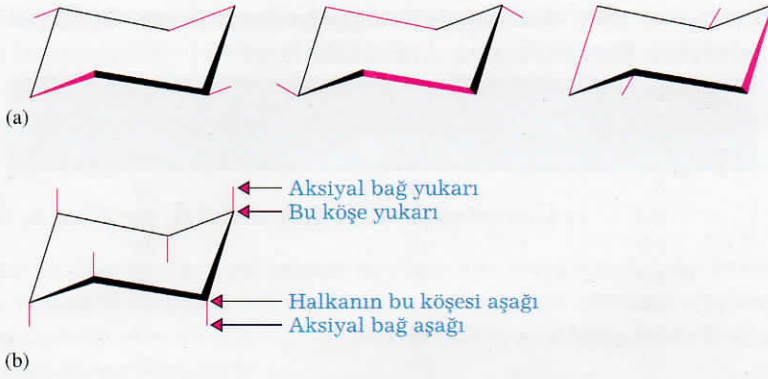
4.13 SÜBSTİTÜE SIKLOHEKSANLAR: AKSİYAL VE EKVATORYAL HİDROJEN ATOMLARI

Altı üyeli halka doğada bulunan organik moleküller arasında en sık karşılaşılan halkadır. Bu nedenle bu halkaya özel bir yer ayıracağız. Sikloheksanın sandalye konformasyonunun en kararlı olduğunu ve bir sikloheksan örneğinde moleküllerin baskın konformasyonu olduğunu daha önce gördük. Bunu göz önünde tutarak sübstitüe sikloheksanların konformasyonlarının sınırlı analizini yapabilecek durumdayız. Eğer sikloheksanın sandalye konformasyonuna dikkatlice bakarsak (Şekil 4.8) sadece iki farklı tür hidrojen atomu olduğunu görebiliriz. Halkada bulunan altı karbon atomunun her birine bağlı hidrojen atomlarından birisi karbon atomlarının oluşturduğu halkanın çevresinde (yaklaşık aynı düzlemde) yer alır. Bu hidrojen atomlarına, yönelişlerini yer küresinin ekvatoruna benzeterek, **ekvatoryal** hidrojen atomları denir. Her bir karbon atomunda bulunan diğer hidrojen atomları halkanın ortalama düzlemine dik olarak yönelmiştir. Bu hidrojen atomlarına, yine yer küreyle ilişkilendirerek, **aksiyal** hidrojen atomları denir. Sikloheksan halkasının her bir tarafında üçer aksiyal hidrojen atomu vardır, ve yönelmeleri bir karbon atomundan diğerine ilerledikçe aşağı ve yukarı değişir.

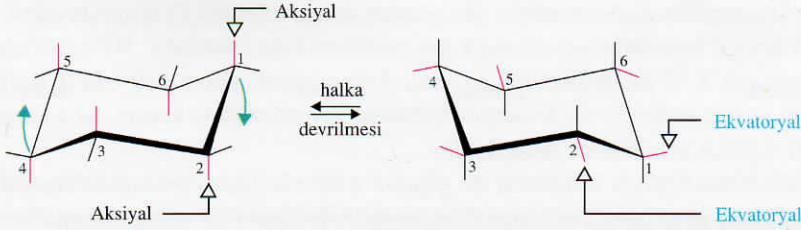


Şekil 4.18 Sikloheksanın sandalye konformasyonu. Aksiyal hidrojen atomları renkli gösterilmiştir.

Altbölüm 4.12'de (Şekil 4.17) oda sıcaklığında sikloheksan halkasının iki eşdeğer sandalye konformasyonu arasında sürekli devrildiğini (takla attığını) gördük. **Halkaların devrilmesi sırasında** dikkat etmemiz gereken önemli nokta **daha önce aksiyal olan bütün bağların ekvatoryal, ekvatoryal olan bütün bağların da aksiyala dönüştüğüdür.**

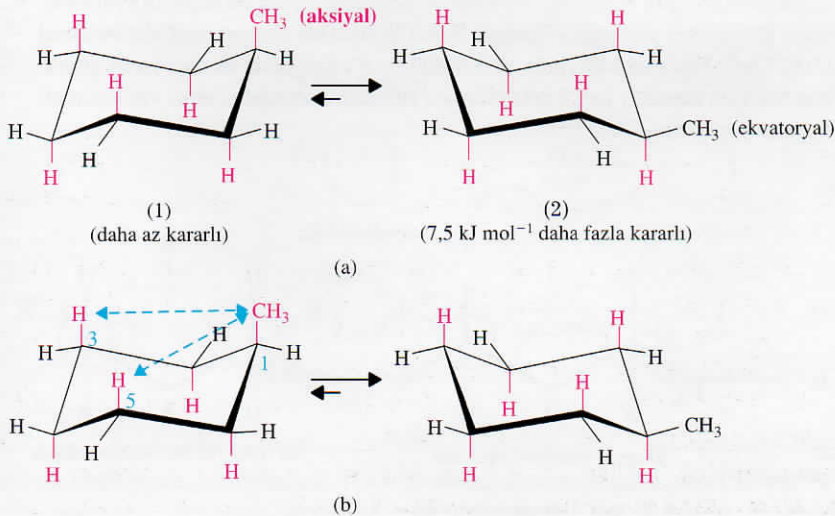


Şekil 4.19 (a) Sandalye konformasyonunun halkasını ve ekvatoryal C-H bağlarını oluşturan paralel çizgiler. (b) Aksiyal bağların tümü düşeydir. Halka köşesi yukarıya yönelmiş olduğunda aksiyal bağ da yukarı doğru, köşe aşağıya yönelmişse bağ da aşağıya doğrudur.



Burada şu soru akla gelebilir: Sikloheksanda *hidrojen atomlarının birisinin yerine metil grubu geldiğinde* en kararlı konformasyon hangisidir? Başka bir deyişle bir monosüstitüe sikloheksanın en kararlı konformasyonu hangisidir? Metil sikloheksan örneğini ele alarak bu soruya cevap bulabiliriz.

Metilsikloheksanın iki olası sandalye konformasyonu vardır (Şekil 4.20a) ve bunlar bağların kısmî dönmeleri sonucu, devrilme ile, birbirlerine dönüşürler. Konformasyonların birinde (Şekil 4.20a) metil grubu *aksiyal* diğerinde ise *ekvatoryal* konumdadır. İncelemeler, metil grubunun ekvatoryal konumda bulunduğu konformasyonun, metil grubunun aksiyal konumda bulunduğu konformasyondan $7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ da-



Şekil 4.20 (a) Metil grubunun aksiyalde (1) ve ekvatoryalde (2) olduğu metilsikloheksanın konformasyonu (b) İki hidrojen atomu ile metil grubu arasındaki 1,3-diaksiyal etkileşme, şekilde noktalı oklarla gösterilmiştir. Ekvatoryal konformasyonda daha az kalabalıklaşma vardır.



Baskın olan sandalye konformasyonunun nasıl çizileceğini öğrenmiş bulunuyorsunuz. Ekvatoryal bağlar ve halkaya özgü bağlar arasındaki ilişki renkli çizgilerle gösterilmiştir (Şekil 4.19a). Ayrıca köşe noktası yukarıya baktığında aksiyal bağların yukarıya, aşağıya baktığında ise aksiyal bağın da aşağıya baktığına dikkat ediniz (Şekil 4.19b). Sandalye konformasyonuna ait çizimlerinizi gerçek modellerle karşılaştırınız.

Çizelge 4.7 25°C'da Denge Bulunan İzomerin İzomer Yüzdeleri ve Serbest Enerji Farkları Arasındaki İlişki

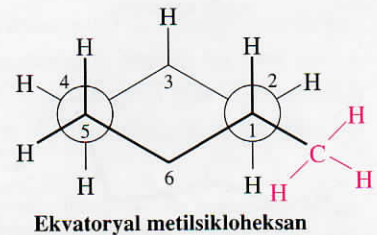
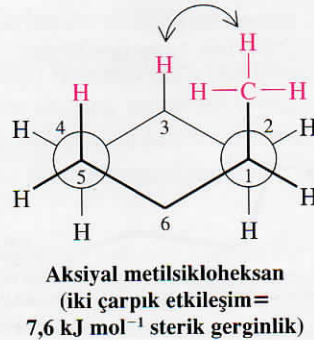
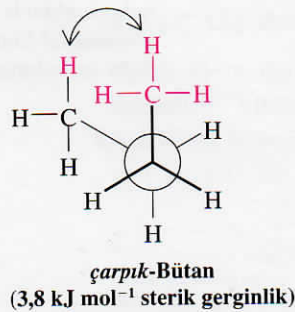
| Serbest Enerji Farkı, ΔG° (kJ mol ⁻¹) | Daha Kararlı İzomer (%) | Daha Az Kararlı İzomer (%) |
|--|-------------------------|----------------------------|
| 0 | 50 | 50 |
| 1,7 | 67 | 33 |
| 2,7 | 75 | 25 |
| 3,4 | 80 | 20 |
| 4,0 | 83 | 17 |
| 5,9 | 91 | 9 |
| 7,5 | 95 | 5 |
| 11 | 99 | 1 |
| 17 | 99,9 | 0,1 |
| 23 | 99,99 | 0,01 |

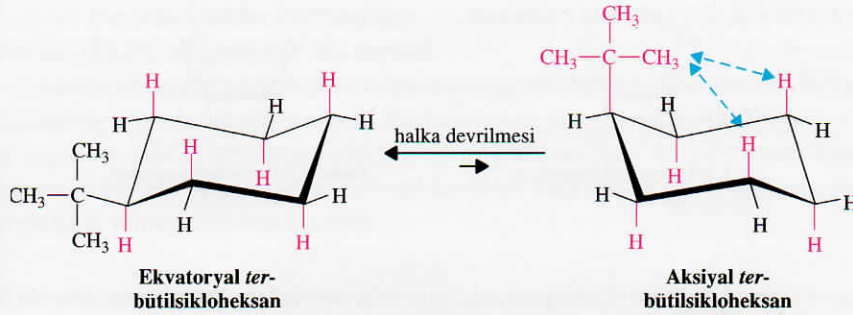
ha kararlı olduğunu göstermektedir. Bu yüzden denge halindeki karışımda metil grubunun ekvatoryal konumda bulunduğu konformasyon daha baskındır. Hesaplamalar denge karışımının % 95'ini bu konformasyonun oluşturduğunu göstermektedir (Çizelge 4.7).

Metil grubunu ekvatoryal konumda bulunduran metilsikloheksanın daha kararlı oluşu Şekil 4.20a,b incelenerek anlaşılabilir.

İki konformasyonun modelleri ile yapılan inceleme, metil grubunun aksiyal olması durumunda, aynı tarafta bulunan iki aksiyal hidrojene (C3 ve C5 atomlarına bağlı) çok yakın olacağını ve van der Waals itme kuvvetleri meydana geleceğini göstermektedir. Bu tür sterik gerginliğe, 1 ve 3 (veya 5) karbon atomları üzerindeki gruplar arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığından, **1,3-diaksiyal etkileşim** denir. Başka sübstitüentler ile yapılan benzer incelemeler, grupların *ekvatoryal konumda olduklarında aksiyal olduklarındaki konuma göre daha az itme etkileşimlerine sahip olduğunu* göstermektedir.

Metilsikloheksandaki 1,3-diaksiyal etkileşimden kaynaklanan gerginlik, çarpık bütandaki metil grupları hidrojenlerinin yakınlığından kaynaklanan gerginlik ile aynıdır (Alt bölüm 4.9 A). *Çarpık* bütandaki (kolaylık olsun diye *çarpık etkileşme* denir) bu etkileşimlerin çarpık bütanı *anti* bütandan 3,8 kJ mol⁻¹ daha kararsız kıldığını hatırlayalım. Aşağıdaki Newman izdüşümleri bu iki etkileşimin aynı olduğunu görmemize yardımcı olacaktır. İkinci izdüşümde aksiyal metilsikloheksana C1-C2 bağı boyunca bakıyoruz ve 1,3-diaksiyal etkileşimin basitçe metil grubunun hidrojen atomları ve C3 deki hidrojen atomları arasındaki çarpık etkileşim olduğunu görüyoruz.





Şekil 4.21 Büyük *ter*-bütıl grubu aksiyal konumdayken diaksiyal etkileşmenin çok fazla olması, konformasyonun, % 99,99'dan fazla *ter*-bütıl grubunun ekvatoryal konumda olduğu yapıda olmasına yol açar.

Metilsikloheksana C1-C6 bağı boyunca bakıldığında (bunu model üzerinde deneyiniz) metil grubunun hidrojenleri ile C5 hidrojeni arasında ikinci bir çarpık etkileşim görülmektedir. Bu nedenle aksiyal metilsikloheksanın metil grubunun iki çarpık etkileşimi vardır ve $7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ gerginliğe sahiptir. Ekvatoryal metilsikloheksanın metil grubu çarpık konformasyonda C3 ve C5'e anti konumda olduğu için çarpık etkileşime sahip değildir.

Metilsikloheksanın 25°C 'da aksiyal ve ekvatoryal şekilleri arasındaki $7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'lik serbest enerji farkının (ekvatoryal olanı daha kararlı) % 95 ekvatoryal yapı içeren denge karışımı ile uyum içerisinde olduğunu hesaplayarak gösteriniz. ($\Delta G^\circ = -2,303 RT \log k_{\text{denge}}$ eşitliğini kullanın).

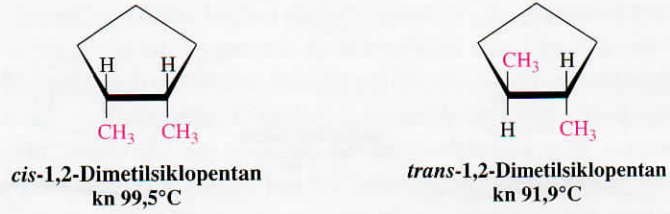
◀ **Problem 4.11**

1,3-Diaksiyal etkileşimler, hacimli alkil sübstitüenti bulunduran sikloheksan türevlerinde daha da belirgindir. *ter*-Bütıl grubunu ekvatoryal konumda bulunduran *ter*-bütıl-sikloheksan konformasyonunun, aksiyal şekilden 21 kJ mol^{-1} kadar daha kararlı olduğu hesaplanmıştır (Şekil 4.21). İki konformasyon arasındaki bu büyük enerji farkı, oda sıcaklığında *ter*-bütilsikloheksan moleküllerinin %99,99'unun *ter*-bütıl gruplarının ekvatoryal konumda olduğu anlamına gelir. (Ancak molekül bu konformasyona "kilitli" değildir ve bir sandalye konformasyonundan diğerine takla atmalar yine meydana gelir.)

4.14 DISÜBSTİTÜE SIKLOALKANLAR: CIS-TRANS İZOMERİSİ

Sikloheksan halkasına bağlı iki sübstitüentin varlığı **cis-trans izomerisinin** ortaya çıkmasını sağlar. Bunu en kolay siklopentan türevlerini incelemeye başlayarak görebiliriz, çünkü siklopentan halkası önemli ölçüde düzlemseldir (Tabi ki herhangi bir anda siklopentan halkası hafifçe bükülmüştür. Ancak bu bükülmüş konformasyonların hızlıca birbirine dönüştüklerini biliyoruz. Bir zaman dilimi içerisinde siklopentan halkasının ortalama konformasyonu düzlemseldir). Düzlemsellik gösteren sikloalkanlar, cis-trans izomerlerini, başlangıç olarak göstermek için daha uygundur.

Örnek olarak 1,2-dimetilsiklopentani ele alalım. Şekil 4.22'de gösterilen yapıları yazabiliriz. Birinci yapıda metil grupları halkanın aynı tarafındalar yani cis konumdadırlar. İkinci yapıda metil grupları halkanın karşıt taraflarında; yani trans konumdadırlar.

Şekil 4.22 *cis*- ve *trans*-1,2-Dimetilsiklopentanlar.

cis ve *trans*-1,2-Dimetilsiklopentanlar stereoizomerdirler: Atomlarının uzayda farklı düzenlenmiş olmalarından dolayı farklıdır. İki şekil, karbon-karbon bağları kırılmaksızın birbirlerine dönüştürülemezler. Sonuç olarak *cis* ve *trans* şekiller birbirlerinden ayrılabilirler, farklı kaplara konabilir ve korunabilirler.

1,3-Dimetilsiklopentanın da *cis*-*trans* izomerleri vardır.



Cis-*trans* izomerlerin fiziksel özellikleri farklıdır: Bunlar farklı erime noktalarına, kaynama noktalarına vb. sahiptir. Çizelge 4.8'de dimetilsikloheksanların fiziksel sabitleri verilmiştir.

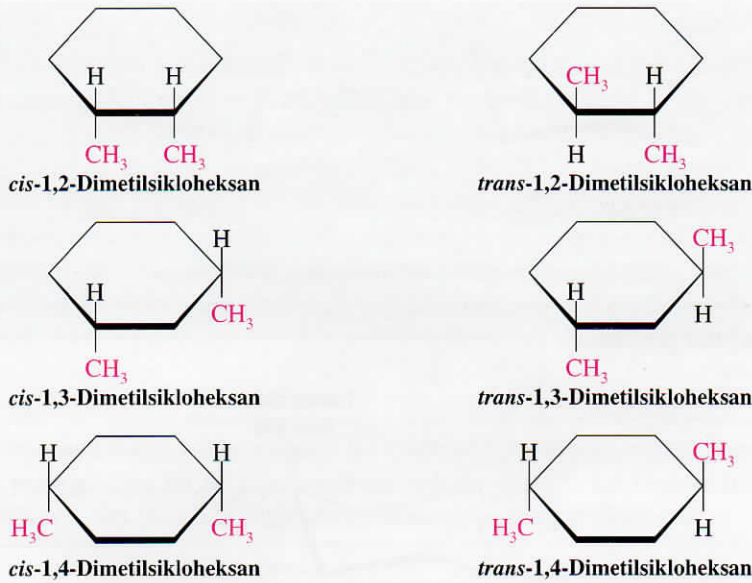
Problem 4.12 ➤ (a) 1,2-Dimetilsiklopropanın ve (b) 1,3-Dibromosiklobütanın *cis* ve *trans* izomerlerinin yapılarını yazınız.

Sikloheksan halkası tabi ki düzlemsel değildir. Ancak, birbirine dönüşen konformasyonların "zaman ortalaması" siklopentanda olduğu gibi düzlemsel olabilir ve bu düzlemsel gösterim sikloheksan türevlerindeki *cis*-*trans* izomerisi konusuna giriş için uygundur. 1,2-, 1,3-, ve 1,4-Dimetilsikloheksan izomerlerinin düzlemsel gösterimleri aşağıdadır:

Çizelge 4.8 *Cis*- ve *Trans*- Disüstitüe Sikloheksan Türevlerinin Fiziksel Sabitleri

| Süstitüentler | İzomer | en (°C) | kn (°C) ^a |
|---------------|--------------|---------|-----------------------|
| 1,2-Dimetil- | <i>cis</i> | -50,1 | 130,04 ⁷⁶⁰ |
| 1,2-Dimetil- | <i>trans</i> | -89,4 | 123,77 ⁶⁰ |
| 1,3-Dimetil- | <i>cis</i> | -75,6 | 120,17 ⁶⁰ |
| 1,3-Dimetil- | <i>trans</i> | -90,1 | 123,57 ⁶⁰ |
| 1,2-Dikloro- | <i>cis</i> | -6 | 93,5 ²² |
| 1,2-Dikloro- | <i>trans</i> | -7 | 74,7 ¹⁶ |

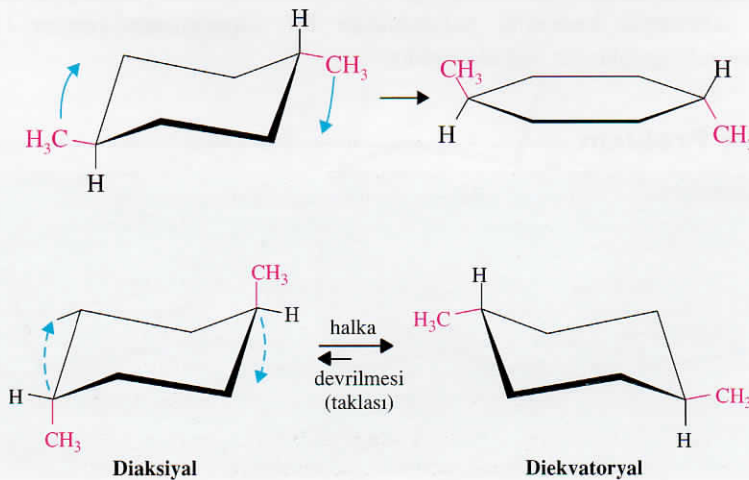
^aKaynama noktalarının ölçüldüğü basınçlar (torr birimi cinsinden) üstel olarak yazılmıştır.



4.14A Cis-Trans İzomerisi ve Konformasyon Yapıları

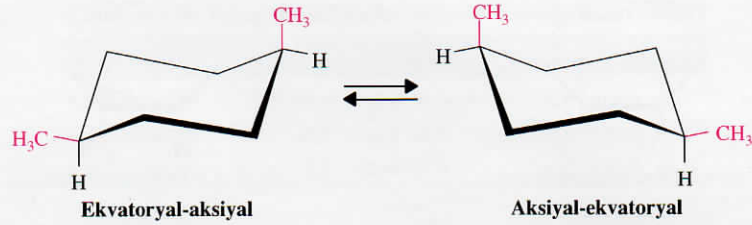
Eğer bu izomerlerin *gerçek* konformasyonlarını ele alırsak yapılar biraz daha karmaşık olacaktır. En kolay anlaşılabilir olan *trans*-1,4-dimetilsikloheksan ile başladığımızda bu yapının iki olası sandalye şeklinin olduğunu görürüz (Şekil 4.23). Bu konformasyonlardan birinde iki metil grubu da aksiyal, diğerinde ikisi de ekvatoryaldir. Diekvatoryal konformasyon beklediği gibi daha kararlı konformasyondur ve denge halindeki moleküllerin en azından %99'u bu yapıdadır.

trans-1,4-Dimetilsikloheksanın diaksiyal şeklinin *trans* izomer olduğu kolayca görülüyor; iki metil grubu açık şekilde halkanın karşıt tarafındadır. Ancak, diekvatoryal şekildeki metil gruplarının *trans* ilişkisi o kadar açık değildir. Metil gruplarının *trans* ilişkisini anlaşılır hale getirebilmek, molekülün bir ucunu yukarıya diğerini aşağıya doğru çekerek "düzlemleştirdiğimizi" varsaydığımızda mümkündür.

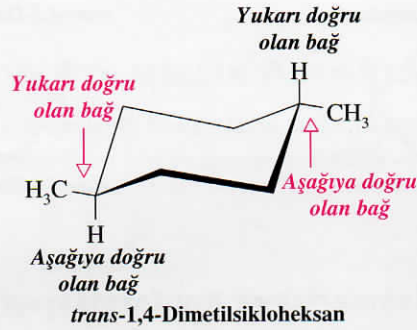


Şekil 4.23 *trans*-1,4-dimetilsikloheksanın iki sandalye konformasyonu. (Not: Diğer C-H bağlarının tamamı, şeklin daha anlaşılır olması için gösterilmemiştir.)

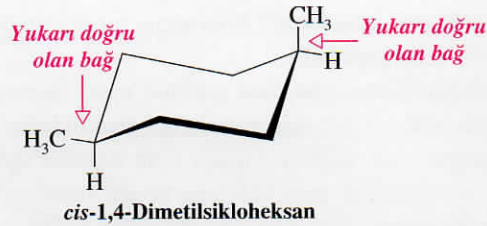
Şekil 4.24 *cis*-1,4-Dimetilsikloheksanın eşdeğer konformasyonları.



Trans-disüstitüe sikloheksanları tanıyabilmenin ikinci ve *genel* bir yolu bir grubun yukarıya doğru olan diğerinin aşağıya doğru olan bağı (aynı karbondaki iki bağ için) bağlı olduğunu görmektir.



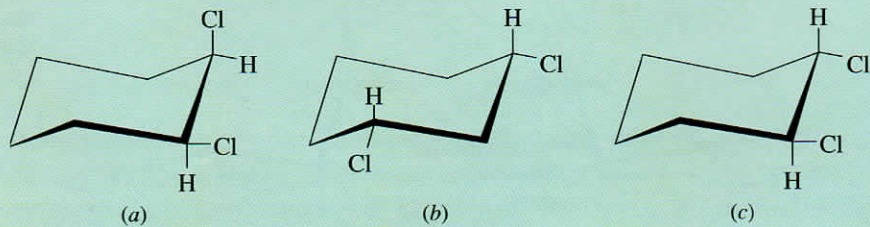
Bir *cis*-disüstitüe sikloheksanda her iki grup yukarıya doğru yönelmiş bağlarla veya her ikisi de aşağıya doğru yönelmiş bağlarla bağlanmıştır. Örneğin,



Gerçekte *cis*-1,4-dimetilsikloheksan iki eşdeğer sandalye konformasyonunda bulunur (Şekil 4.24). Bununla beraber metil gruplarının bu *cis* ilişkisi, metil gruplarının ikisinin de ekvatoryal konumda bulundukları bir yapıya izin vermez. Her iki konformasyonda gruplardan biri aksiyaldir.

► Örnek Problem

Aşağıdaki konformasyon yapılarının *cis* mi *trans* mı olduklarını belirtiniz.



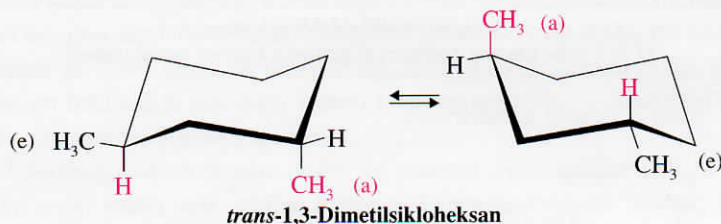
Cevap

(a) Her bir klor, bağlı bulunduğu karbonda yukarıya doğru yönelen bağda yer almaktadır, bu nedenle iki klor atomu molekülün aynı tarafındadır ve bu bir cis izomerdir. Bu yapı *cis*-1,2-diklorosikloheksandır. (b) Burada iki klor atomu, aşağıya doğru yönelen bağlarda yer almakta, bu nedenle bu örnekte de iki klor atomu molekülün aynı tarafındadır ve yine cis izomerdir. Bu yapı *cis*-1,3-diklorosikloheksandır. (c) Burada ise klor atomlarından bir yukarıya doğru yönelen bağda diğeri ise aşağıya doğru yönelen bağda yer almaktadır. Bu nedenle iki klor atomu molekülün karşıt taraflarındadır ve bu bir trans izomerdir. Bu yapı *trans*-1,2-diklorosikloheksandır.

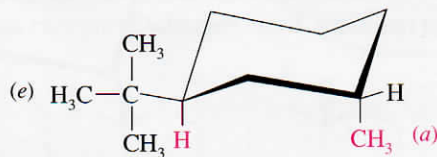
(a) *cis*-1-İzopropil-4-metilsikloheksanın iki sandalye konformasyonunun yapı formlerini yazınız. (b) Bu iki konformasyon eşdeğer midir? (c) Değilse hangisi daha kararlıdır? (d) Dengeye yeğlenen konformasyon hangisi olmalıdır?

Problem 4.13

trans-1,3-Dimetilsikloheksan aynı anda iki metil grubunu ekvatoryal konumda bulundurmaması açısından *cis*-1,4 bileşiğine benzer. Aşağıdaki konformasyonlar eş enerjilidir ve dengede eşit miktarda bulunurlar.



Bununla birlikte, alkil gruplarından birinin diğlerinden daha büyük olduğu bir başka *trans*-1,3-disübstitüe sikloheksanı ele alırsak, daha büyük grubun ekvatoryal konumda bulunduğu konformasyon daha düşük enerjili olacaktır. Örneğin aşağıda gösterilen *trans*-1-*ter*-bütil-3-metilsikloheksanın daha kararlı konformasyonunda *ter*-bütil grubu ekvatoryal konuma yerleşmiştir.



(a) *cis*-1,2-Dimetilsikloheksanın iki konformasyonunu yazınız. (b) Bu iki konformasyon eş potansiyel enerjili olabilir mi? (c) *cis*-1-*ter*-Bütil-2-metilsikloheksanın iki konformasyonundaki durum nedir? (d) *trans*-1,2-Dimetilsikloheksanın iki konformasyonu aynı potansiyel enerjili olabilir mi?

Problem 4.14

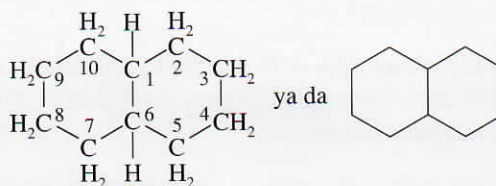
Çizelge 4.9 Dimetilsikloheksanların Konformasyonları

| Bileşik | Cis İzomer | Trans İzomer |
|--------------|----------------------------|----------------------------|
| 1,2-Dimetil- | <i>a,e</i> veya <i>e,a</i> | <i>e,e</i> veya <i>a,a</i> |
| 1,3-Dimetil- | <i>e,e</i> veya <i>a,a</i> | <i>e,e</i> veya <i>e,a</i> |
| 1,4-Dimetil- | <i>a,e</i> veya <i>e,a</i> | <i>e,e</i> veya <i>a,a</i> |

Dimetilsikloheksanın farklı konformasyonları Çizelge 4.9'da özetlenmiştir. Daha kararlı konformasyon, varsa, koyu olarak belirtilmiştir.

4.15 BİSİKLİK VE POLİSİKLİK ALKANLAR

Organik kimyada pek çok molekül birden fazla halka içermektedir (Alt bölüm 4.4 B). En önemli bisiklik sistemlerinden biri yaygın ismi *dekalin* olan bisiklo[4,4,0]dekanıdır.



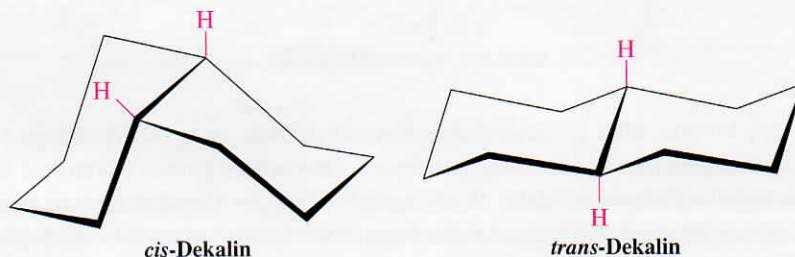
Dekalin (bisiklo[4.4.0]dekan)

(1 ve 6 nolu karbon atomları köprü başı karbon atomlarıdır)

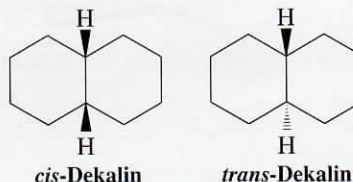


Kimya Abstractları Servisi (CAS) halka sayısını $S - A + 1 = N$ formülüyle verir. Bu formülde S halkalı sistemdeki birli bağ sayısı, A halkalı sistemdeki atom sayısı, N ise hesapla bulunan halka sayısıdır (bkz. Problem 4.32).

Dekalin cis-trans izomerisi gösterir:



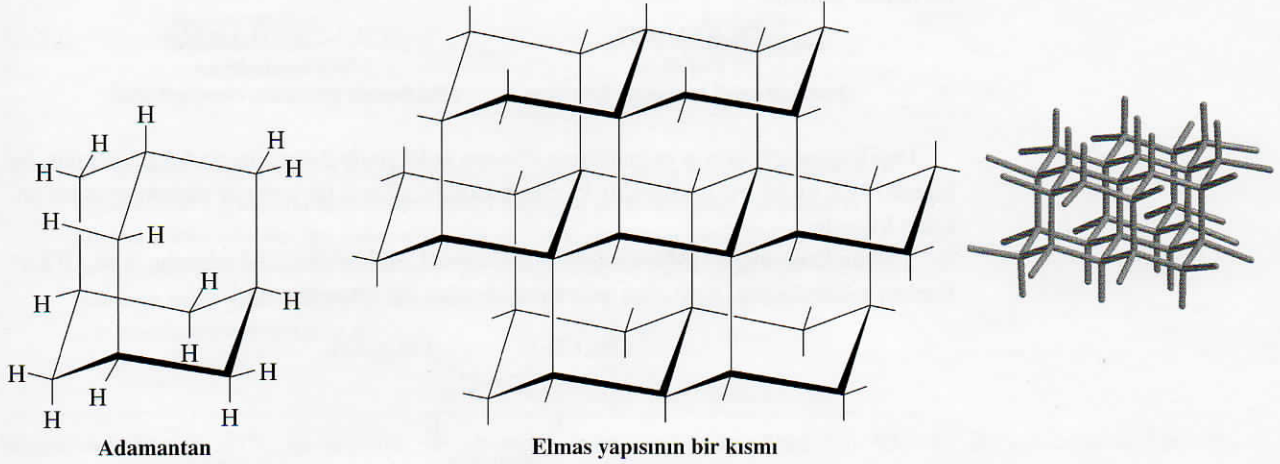
cis-Dekalinde köprü başı atomlarına bağlı hidrojen atomları halkanın aynı tarafında; *trans*-dekalinde ise karşıt taraftadır. Bunu çoğunlukla yapıları aşağıdaki gibi yazarak belirtiriz:



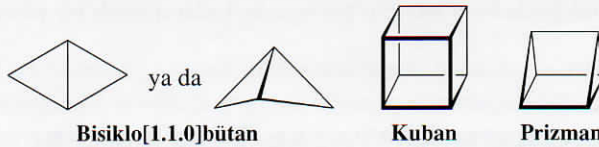
Karbon-karbon bağları etrafında basit dönmeler *cis* ve *trans* dekalinleri birbirine dönüştürmez. Bu açıdan izomerik *cis*- ve *trans*-disübstitüe sikloheksanlara benzerler. (Gerçekte, onları, 1,2-sübstitüentlerin dört karbonlu bir köprünün uçları $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ olduğu *cis* ve *trans* -1,2-disübstitüe sikloheksanlar olarak kabul edebiliriz).

cis ve *trans*-Dekalinler ayrılabilirler. *cis*-Dekalin 195°C'da (760 torr'da), *trans*-dekalin ise 185,5°C'da (760 torr'da) kaynar.

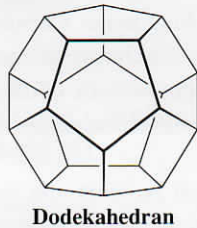
Adamantan (aşağıya bakınız) tümünün sandalye şeklinde bulunduğu sikloheksan halkalarının üç boyutlu düzenlenmesini içeren trisiklik bir sistemdir. Üç boyutlu adamantan yapısının uzatılması elmas yapısını verir. Elmasın aşırı sertliği, elmas kristalinin tamamının gerçekte milyonlarca kuvvetli kovalent bağlarla bir arada tutulan çok büyük bir molekül olmasından kaynaklanır.*



Son yıllardaki araştırmalarda amaçlardan birisi, alışılmamış ve bazen de çok gergin olan halkalı hidrokarbonların sentezidir. Bu tür bileşiklerin sentezlenmiş olanlarından bazıları aşağıda verilmiştir.



1982 yılında, Leo A. Paquette ve arkadaşları (Ohio Devlet Üniversitesinden) dodekahedran diye adlandırılan "karmaşık, simetrik ve estetik olarak çekici" bir bileşiği başarıyla sentezlediklerini bildirmişlerdir.

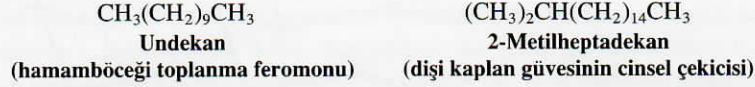


4.16 FEROMONLAR: KİMYASAL MADDELERLE İLETİŞİM

Pek çok hayvan, özellikle böcekler, kendi türünün diğer üyeleri ile ses, hatta görünür sinyallerle ve salgıladıkları **feromon** denen kimyasalların kokularına dayalı bir yolla ile-

* Karbonun, grafit, Wurzit karbon [Wurzite (ZnS) benzeyen bir yapıda] ve fullerener (bkz. Altbölüm 14.8 C) olarak adlandırılan yeni bir bileşik grubu dahil başka allotropik şekilleri de vardır.

tişim kurarlar. Böcekler için bu başlıca iletişim yöntemi gibi görünmektedir. Feromonlar her ne kadar böcekler tarafından çok az miktarlarda salgılansa da çok derin ve çeşitli biyolojik etkilere sebep olabilirler. Böcekler çiftleşme dönemlerinde bazı feromonları cinsel çekiciler olarak kullanırlar. Diğerleri feromonları uyarma bileşikler olarak kullanırken başkaları kendi türünün üyelerini bir araya toplamak için "toplama bileşikleri" denen kimyasallar salgılar. Çoğu kez bu feromonlar oldukça basit bileşiklerdir ve bazıları da hidrokarbondur. Örneğin bir hamam böceği, undekani bir toplanma feromonu olarak kullanır.



Dişi kaplan güvesinin yumurtlama dönemi geldiğinde 2-metilheptadekan salgılar, bu bileşik öyle güzel bir parfümdür ki erkek kaplan güvesi bu kokuyu dayanılmaz bir şekilde hisseder.

Yaygın karasineğin (*Musca domestica*) cinsel çekicisi bir 23-karbonlu, 9 ve 10 karbonları arasında ikili bağı olan muskalür denilen bir alkendir.



Pek çok böcek cinsel çekicisi sentezlenmiştir ve böcek kontrolünde böcekleri kapılara toplamak için kullanılır. Haşarat ilaçları kullanımının çevreye çok zarar verdiği göz önüne alındığında bu yöntemin çevreye ne kadar duyarlı bir yöntem olduğu daha iyi anlaşılır.

4.17 ALKANLARIN KİMYASAL TEPKİMELERİ

Alkanlar, sınıf olarak bir çok kimyasal reaktife karşı soy özellikleri ile bilinirler. Karbon-karbon ve karbon-hidrojen bağları oldukça kuvvetlidir; ve alkanlar çok yüksek sıcaklıklarda ısıtılmadıkları sürece bu bağlar kırılmazlar. Karbon ve hidrojen atomları yaklaşık aynı elektronegatiflikte olduğundan karbon-hidrojen bağları çok az polardır. Bunun sonucu olarak pek çok bazla tepkimeye girmezler. Alkan molekülleri ortaklaşmamış elektron çiftleri içermediği için asitlerle etkileşmezler. Pek çok reaktife karşı tepkime yatkınlıklarının çok düşük olmasından dolayı alkanlara *parafinler* denir (Latince *parum affinis*, az etkinlik).

Bununla birlikte parafin kelimesi bu sınıf için uygun bir terim değildir. Uygun bir karışımın ateşlenmesi ile alkanların oksijen ile şiddetli tepkime verdiklerini hepimiz biliriz. Örneğin, bu yanma otomobillerin silindirlerinde ve mazot fırınlarında meydana gelir. Alkanlar ısıtıldıklarında, klor ve brom ile de tepkimeye girerler. Flor ile patlama şeklinde etkileşirler. Bölüm 10'da bu tepkimeleri inceleyeceğiz.

4.18 ALKANLAR VE SİKLOALKANLARIN SENTEZLERİ

Petrolde elde edildikleri şekliyle, alkan karışımları yakıt olarak uygundur. Ancak laboratuvar çalışmalarımızda belirli bir alkanın saf örneğine ihtiyaç duyarız. Bu amaçla

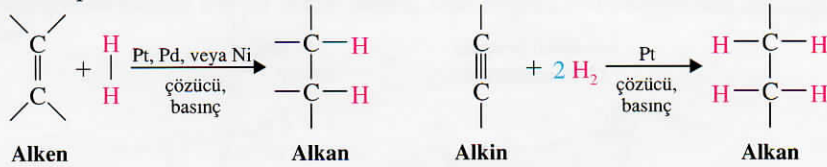
bu alkanın eldesi için en güvenilir yol onun kimyasal hazırlanışı veya sentezidir. Seçtiğimiz elde etme yöntemi sadece tercih ettiğimiz ürüne veya en azından kolay ve verimli bir şekilde ayrılabilen ürünlere götüren bir yöntem olmalıdır.

Böyle birkaç yöntem vardır ve üç tanesi burada verilmiştir. Diğer yöntemleri sonraki bölümlerde göreceğiz.

4.18A Alken ve Alkinlerin Hidrojenlenmesi

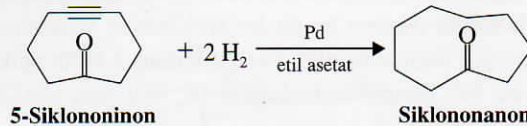
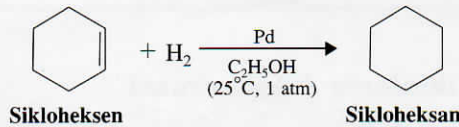
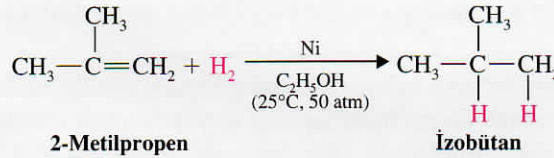
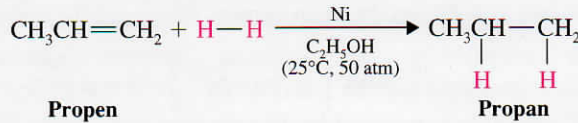
Alkenler ve alkinler nikel, palladyum ve platin gibi metal katalizörler beraberinde alkanları vermek üzere hidrojenle tepkimeye girerler. Genel olarak bu tepkimede, hidrojen molekülünün atomları ikili veya üçlü bağın karbon atomlarına katılırlar. Bu da alkene veya alkini alkana dönüştürür.

Genel Tepkime



Tepkime genelde alken ve alkini etil alkol gibi bir çözücüde çözerek metal katalizörün ilavesiyle ve karışımı özel cihazlarda basınç altında hidrojen ile temas ettirerek yapılır. Bir alkinin alkana indirgenmesi için iki eşdeğer mol hidrojen gerekmektedir. (**Hidrojenleme** denilen bu tepkimenin mekanizmasını Bölüm 7'de inceleyeceğiz.)

Özel Örnekler



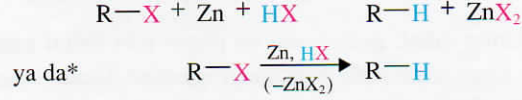
Hidrojenlendiğinde 2-metilbütan verebilecek alken ve alkinleri yazınız.

◀ Problem 4.15

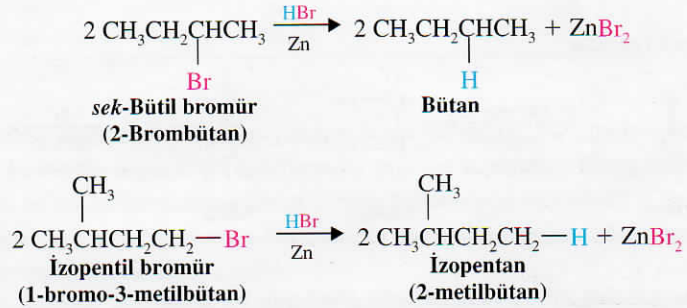
4.18B Alkil Halojenürlerin İndirgenmeleri

Alkil halojenürlerin çoğu çinko ve sulu asitlerle bir alkan vermek üzere tepkimeye girer. Genel tepkime aşağıdaki gibidir:

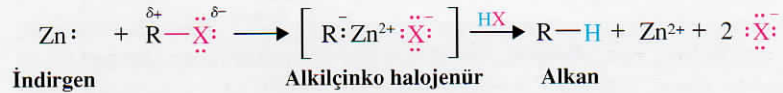
Genel Tepkime



Özel Örnekler



Bu tepkimelerde çinko atomları alkil halojenürün karbon atomuna elektron aktarır. Bu nedenle tepkime alkil halojenürün bir **indirgenmesidir**. Çinko iyi bir indirgendir, çünkü çekirdekten uzak bir orbitalinde, elektron alıcılara kolayca verebileceği iki elektronu vardır. Tepkimenin çinko metali yüzeyinde veya yüzeye çok yakın ve farklı fazlarda meydana gelmesinden dolayı mekanizması karmaşıktır. İlk başta bir alkilçinko halojenür oluşması ve bunun da alkan vermek üzere asit ile tepkimeye girmesi olasıdır.



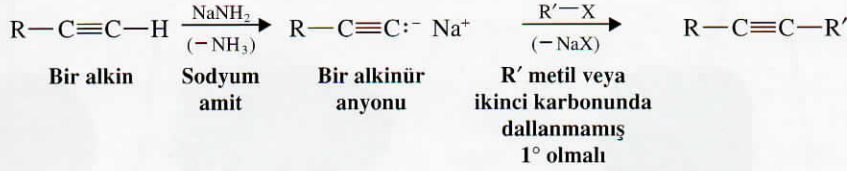
Problem 4.16 ➤ Hedefiniz bir alkil halojenürü, çinko ve sulu asit ile etkileştirerek 2,3-dimetilbütanı elde etmek olsun. Bunu yapmak için iki yöntem (farklı iki alkil halojenüründen çıkarak) gösteriniz.

4.18C Uç Alkinlerin Alkillenmesi

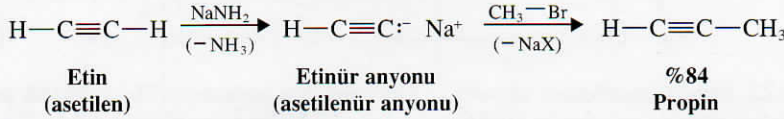
Uç alkinlerin üçlü bağı hidrojenlerini (**asetilenik hidrojen**) alkil gruplarıyla yer değiştirebiliriz. **Alkillenme** denilen bu tür bir tepkimenin sentezlerde önemli bir yeri vardır. Asetilenik hidrojen hafifçe asidiktir ve Altbölüm 3.14'te açıklandığı gibi sodyum amit gibi kuvvetli bir baz ile uzaklaştırılabilir. Uç hidrojeni uzaklaştırılan alkil karbonu bir

* Bu gösterim, organik kimyacıların tepkimeleri kısaltarak yazmaları için sıkça kullandıkları bir yoldur. Organik reaktantlar solda, organik ürünler ise sağda yer alır. Dönüşüm için gerekli olan reaktifler okun üzerine veya altına yazılır. Eşitlikler çoğu zaman denkleştirilmez ve bazen yan ürünler (burada ZnX_2) ihmal edilir ya da okun altına bir parantez içinde bir kayıp olarak, örneğin $(-\text{ZnX}_2)$ şeklinde yazılır.

anyondur (alkinür anyonu) ve uygun alkil halojenür ile etkileştirilebilir. Aşağıdaki şema bu sırayı özetlemektedir:

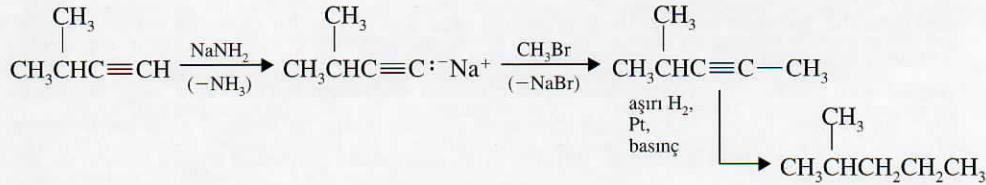


Tipik bir örnek, propinin asetilen (etin) ve bromometandan sentezidir.



Alkinür anyonu ile tepkimeye girecek olan alkil halojenürün metil veya ikinci (beta) karbonunda dallanma olmayan bir birincil alkil halojenür olması gerekir. İkincil veya üçüncül alkil halojenürler ya da beta karbonundan dallanmış olan birincil alkil halojenürler başlıca ayrılma mekanizması ile diğer ürünleri verirler (Bölüm 7'de bu konu tartışılacaktır).

Alkinür anyonunun alkillenmesi ile yeni bir karbon-karbon bağı oluşturmak başlı başına önemli bir dönüşümdür, fakat alkinin üçlü bağı daha ileri tepkimelerde de kullanılabilir. Örneğin yeni sentezlenen alkinin hidrojenlenmesi bir alkanın sentez yöntemidir. 3-Metil-1-bütin ve bromometandan 2-metilpentanın sentezi aşağıdaki gibi olabilir:



Propin ve 2-bromopropanın bu sentezin alkilleme basamağında kullanılamayacağına dikkat ediniz, çünkü alkil halojenür ikincildir ve ayrılma baskın tepkime olacaktır.

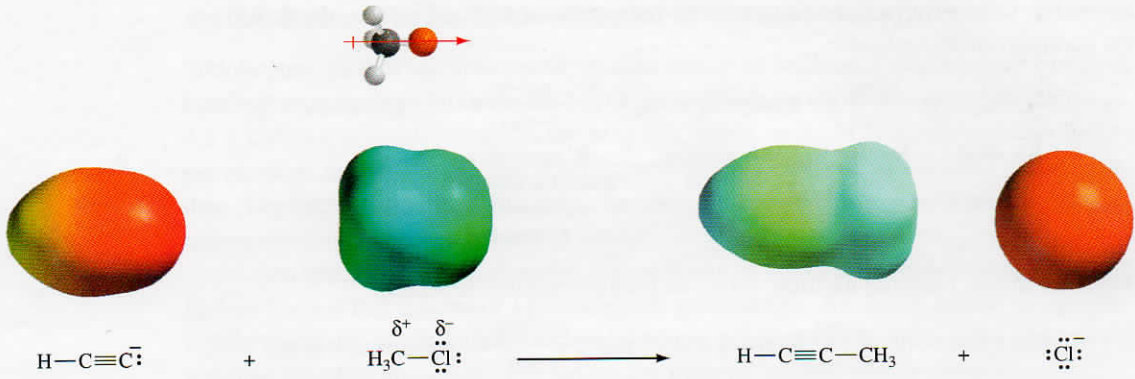
Bölüm 7 ve 8'de bir alkinin üçlü bağının pek çok fonksiyonel gruba dönüştürülebileceğini göreceğiz. Bu tepkimeler, uç alkinlerin alkillenmeleriyle birlikte, karbon-karbon üçlü bağına sahip bileşiklerin sentezlerde çok kullanışlı ara ürünler olmalarını sağlar.

4.19 YAPI VE ETKİNLİKLE İLGİLİ BAZI GENEL KURALLAR: SENTEZLERE DOĞRU BİR BAKIŞ

Alkinür anyonlarının alkillenmesi, buraya kadar tartışmış olduğumuz yapı-etkinlik ilişkisinin önemli hususlarından bir kaçını örneklemektedir. Önce, alkinür anyonunun hazırlanışı basit bir Brønsted-Lowry asit-baz kimyasını içermektedir. Gördüğümüz gibi bir uç alkinin hidrojeni zayıf asidik özellik taşır ($\text{pK}_a \sim 25$) ve sodyum amit gibi kuvvetli bir baz ile uzaklaştırılabilir. Bu asitliğin nedeni Altbölüm 3.7A'da açıklandı. Oluşan alkinür anyonu bir Lewis bazıdır (Altbölüm 3-2B), ki bununla, alkil halojenür bir elektron çifti alıcısı (Lewis asidi) olarak tepkime verir. Bu yüzden, uç karbonu üzerindeki negatif yükten dolayı, alkinür anyonuna *nükleofil* diyebiliriz (Altbölümler 3.3 ve



Şekil 4.25'te gösterilen tepkimedeki değerlik elektronlarına ve formal yüklere dikkat ediniz. Bunlar organik kimyada öğrendiğiniz tüm diğer tepkimelerdeki gibidir.



Şekil 4.25 Etinür (asetilenür) anyonu ve klorometanın tepkimesi. Elektrostatik potansiyel haritaları alkinür anyonu ve alkil halojenürün birbirini tamamlayan nükleofilik ve elektrofilik karakterini göstermektedir.

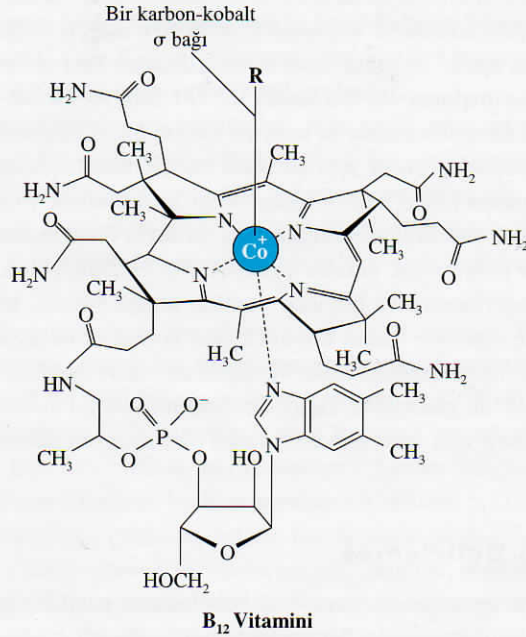
6.4) ve bu anyon pozitif yük arayan bir reaktiftir. Diğer taraftan, alkil halojenür ise bir *elektrofil* (Alt bölümler 3.3 ve 8.1) olarak adlandırılabilir. Halojen taşıyan karbon atomundaki kısmî pozitif yük bu reaktifi negatif yük arayan bir reaktif yapar. Alkil halojenürdeki polarlaşma hidrojen atomuyla karbon atomu arasındaki elektronegatiflik farkından ileri gelir.

Etinür (asetilenür) anyonu ve klorometan için Şekil 4.25'te verilen elektrostatik potansiyel haritaları tipik bir alkinür anyonunun ve alkil halojenürün birbirini tamamlayan nükleofilik ve elektrofilik karakterini göstermektedir. Etinür iyonunun uç karbonunda elektrostatik haritada kırmızı ile gösterilmiş olan kuvvetlice bir eksi yük odaklanmıştır. Tersine, klorometanda elektronegatif klorun bağlı bulunduğu karbon atomunda kısmî pozitif yük vardır. (Klorometanda dipol moment doğrudan karbon-klor bağı boyunca dır.) Bu yüzden, Lewis bazı olarak davranan alkinür iyonu bir birincil alkil halojenürün kısmî pozitif karbonu tarafından çekilir. İki arasında çarpışma uygun yönde ve yeterli kinetik enerji ile gerçekleştiğinde, alkinür iyonu, yeni bir bağ oluşturmak üzere alkil halojenüre iki elektron sağlayacak ve alkil halojenürdeki halojen atomunun yerine geçecektir. Halojen, kendini önceleri karbona bağlayan elektron çifti ile bir anyon olarak ayrılır. Bu tür bir mekanizmanın ayrıntıları Bölüm 6'da tartışılacaktır. Ancak şimdilik, organik kimyadaki pek çok tepkimenin asit-baz dönüşümleri (her ikisi de Brønsted-Lowry ve Lewis) ve yükler arasındaki etkileşimler şeklinde olduğunu söyleyebiliriz.

4.20 ORGANİK SENTETZE GİRİŞ

Organik sentez, daha basit öncülerden organik moleküller oluşturma sürecidir. Organik bileşik sentezleri pek çok nedenden dolayı yapılır. Yeni ilaç geliştiren kimyacılar, tıbbi etkileri arttırılmış, yan etkileri azaltılmış yapılara sahip molekülleri keşfedebilmek için organik sentezler yaparlar. Örneğin Crixivan (Bölüm 2 girişine bkz.), bir araştırma laboratuvarında küçük ölçekli bir sentezle geliştirilen ilaç olarak onaylanmasından sonra büyük ölçekte sentezine geçildi. Başka durumlarda, verilen bir tepkime mekanizmasıyla ilgili bir hipotezi kanıtlamak için veya bir organizmanın mikroorganizmaları nasıl metabolize ettiklerinin belirlenmesinde organik senteze gerek duyulabilir. Buna benzer durumlarda, sıkça belirli konumlarında "etiketlenmiş" (örneğin döteryum, trityum veya karbon izotopuyla etiketleme yapılabilir) atom içeren bileşiklerin sentezlerine gerek duyulur.

Çok basit bir sentez sadece bir kimyasal tepkime içerebilir. Diğerleri ise 20 veya daha fazla basamak gerektirebilir. R. B. Woodward (Harvard) ve A. Eschenmoser (İsveç federal Teknoloji Enstitüsü) 1972’de organik sentezlerin en önemlilerinden birini, B₁₂ vitaminin sentezini yayınladılar. Bu B₁₂ vitamin sentezi 90 basamaktan fazla basamak içermekteydi ve 100’e yakın insanın çalışmasıyla 11 yılda tamamlanmıştı. Ancak biz daha basit örneklerle çalışacağız.



Genelde organik sentezler iki dönüşüm türü içerir: fonksiyonel grupları birbirine dönüştürenler ve yeni karbon-karbon bağı oluşturan tepkimeler. Bu iki tür tepkime için örnekleri gördünüz –hidrojenleme, alken ve alkinlerdeki karbon-karbon ikili veya üçlü bağı fonksiyonel gruplarını birli bağa dönüştürür (gerçekte bu durumda, bir fonksiyonel grup yok olmaktadır). Alkinür anyonlarının alkillenmesi ise yeni karbon-karbon bağları oluşturur. Sonuçta, organik sentezlerin temelinde fonksiyonel grupların birbirlerine dönüşümleri ve karbon-karbon bağı oluşturma basamaklarının düzenlenmesi vardır. Her ikisini de başarabilmek için pek çok yöntem bulunmaktadır.

4.20A Geriye Doğru Çözüm (Retrosentetik Analiz) Bir Organik Sentezin Plânlanması

İstenen (hedef) bir molekülün belirli öncülerden çıkarak sentezi için gerekli tüm basamakları bazen baştan sona görmek mümkündür. Ancak çoğu kez istenen bileşiğe götürebilecek dönüşümlerin çok karmaşık olması nedeniyle yolu baştan sona kadar gördüğümüzü söylemek zordur. Bu durumda nereye gitmek istediğimizi bildiğimiz halde (hedef molekül) nereden başlayacağımızı bilemediğimiz için her seferinde bir basamak geriye doğru ilerleyerek gerekli basamakların sırasını görmeye çalışırız. İşe, hedef moleküle hemen dönüştürülebilecek en yakın öncülerin belirlenmesi ile başlarız. Bunlar seçildikten sonra, her biri yeni ara hedef molekülleri olur ve bu hedeflere götüren bir



**Geriye Doğru Çözüm
(Retrosentetik Analiz).**



E. J. Corey

Corey E. J.'nin karmaşık organik sentezlerin plânlanması çalışmaları oldukça sistematik çalışmalar olup bilgisayarla desteklidir. Aşağıdaki kitabı belki de incelemek istersiniz. Corey E. J.; Cheng X.-M. *The Logic of Chemical Synthesis*; Wiley: New York, 1989.

sonraki öncüleri belirleriz ve böylece devam ederiz. Bu süreç yeterince basittir. Her laboratuvarında kolayca uygulanabilir.



Tanımlamış olduğumuz bu süreç **geriye doğru çözümdür (retrosentetik analiz)**. Yukarıdaki örnekte kullanılan açık ok bir **retrosentetik ok**tur, hedef molekülü kendine en yakın öncü ile ilişkilendiren bir semboldür ve **geriye doğru** veya bir **retro** basamağa işaret eder. Her ne kadar, organik kimyacılar yıllardan beri retrosentetik analizi içgüdüsel olarak kullanmışlarsa da E.J.Corey (1990 Kimya Nobel ödülünü almıştır) retrosentetik analizin formal temellerini belirten ilk kişidir. Retrosentetik analiz tamamlandığında sentezi gerçekleştirmek için en basit öncülerden başlayarak adım adım hedef moleküle ulaşıncaya kadar baştan itibaren her bir basamak yazılır.

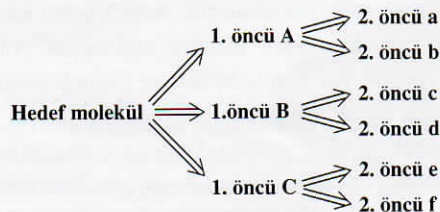
Retrosentetik analiz yapılırken mümkün olan en fazla öncü madde bulmak, böylece çeşitli sentetik yollar oluşturmak gerekir (Şekil 4.26). Her bir yolun tüm olumlu ya da olumsuz yönlerini değerlendirir ve böylece en etkin sentez yolunu belirleriz. Hangi yolun en uygun olduğu, tepkime işlemi boyunca özel zorluklar dolayısıyla sınırlamalara, kullanılacak maddelerin bulunabilmesine ve diğer etkenlere bağlıdır. Bununla ilgili bir örneği Atbölüm 4.20B'de göreceğiz. Gerçekte birden fazla iyi yol olabilir. En etkili ve başarılı yolu bulabilmek için laboratuvarında farklı yaklaşımları denemek gerekebilir.

4.20B Öncüleri Belirlemek

Bir bileşiğin en yakın retrosentetik öncüsünü belirlemede nasıl bir yol izleriz? Fonksiyonel grupların olması durumunda, bir fonksiyonel grubu bir başkasına dönüştürmeye yarayan tepkimeleri seçebileceğimiz araç kutusuna ihtiyacımız vardır. Böyle bir araç kutusu organik kimya bilginiz arttıkça gelişmiş olacaktır. Benzer şekilde, sentezlerde karbon-karbon bağları yapabilmemiz açısından bu amaca yönelik de bir tepkime repertuarı geliştireceksiniz. Her bir durumda uygun tepkimenin seçiminde yapıyla ilgili temel kuralları ve etkinliği dikkate almamız gerekir.

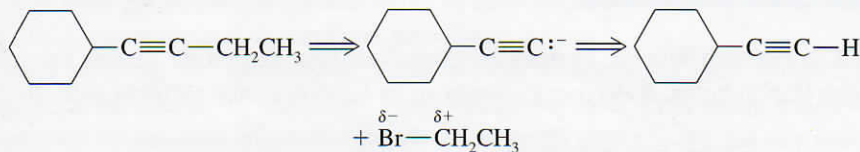
Altölüm 3.2C ve 4.19'da belirttiğimiz gibi, pek çok tepkime, tamamlayıcı nitelikte tam veya kısmî yüklere sahip moleküllerin etkileşimine dayanır. Retrosentetik analizin önemli bir konusu, bir hedef molekülde, sentetik öncülerde tamamlayıcı (zıt) yüklü olabilecek atomları belirleyebilmektir. Örneğin 1-siklohekil-1-bütinin sentezini ele alalım. Bu bölümde öğrenilen tepkimelere dayanarak, alkinür anyonu ve alkil halojenürü,

Şekil 4.26 Retrosentetik analiz, çoğu zaman, hedef molekülden geriye giderken farklı birçok öncüyü, dolayısıyla farklı birçok süreci içerebilir.

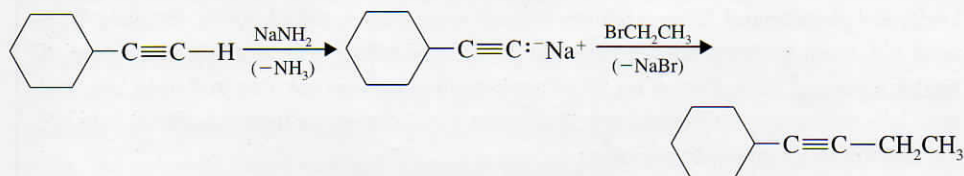


zıt polarlığa sahip ve tepkimeye girdiklerinde bu bileşiğe götürebilecek öncüler olarak düşünebiliriz.

Retrosentetik Analiz

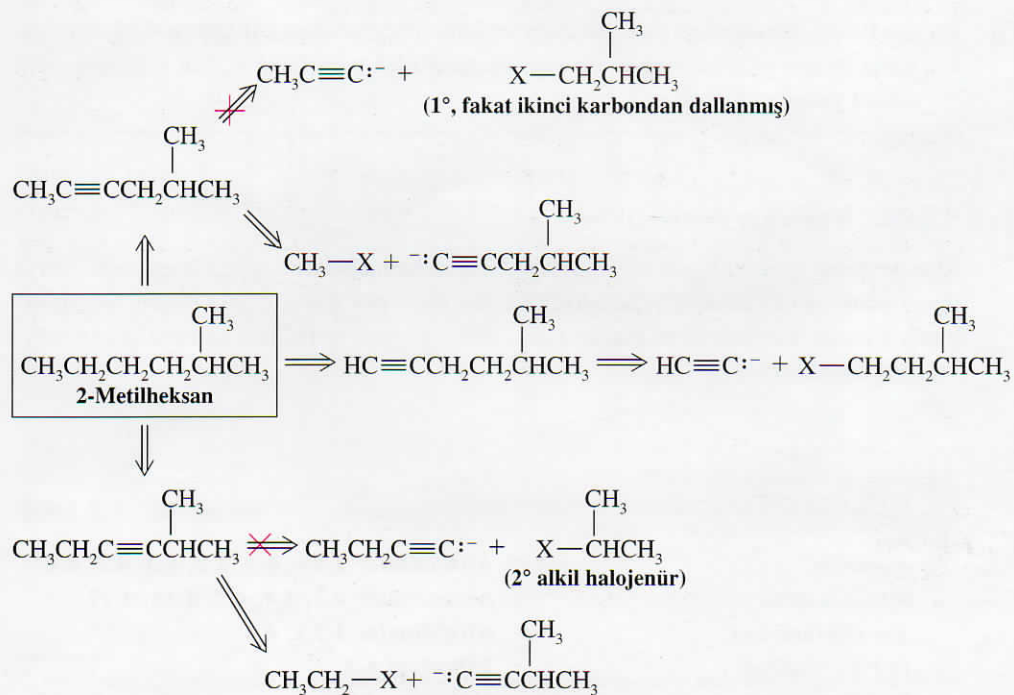


Sentez



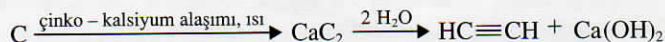
Ancak bazen hedef molekülde hangi bağların kırılması ile zıt yüklü veya tamamlayıcı öncülerin oluşturulabileceğini görmek çok açık değildir. Bir alkanın sentezi böyle bir örnek olabilir. Bir alkanın öncü molekülünde doğrudan zıt yüklere sahip olabilecek karbon atomları yoktur. Ancak alkanlardaki bazı karbon-karbon birli bağlarının, karşılık gelen alkinlerin hidrojenlenmesinden oluşturulabileceğini öngördüğümüzde, alkinin iki atomu, zıt yüklü öncü moleküllerden (bir alkinür anyonu ve alkil halojenür) bağlanabilir. 2-Metilheksanın retrosentetik analizini ele alalım.

Retrosentetik analiz



İnorganikten Organığe

1862'de Fredrich Wöhler, karbonu bir çinko kalsiyum alaşımı ile ısıtarak kalsiyum karbürü (CaC_2) buldu. Kalsiyum karbürün su ile tepkimesinden asetileni elde etti.



Teorik olarak, asetilenden çıkarak ve başka fonksiyonel grupları elde etmek için alkinlerden yararlanarak hemen hemen *herşeyi* sentezlemek mümkündür. Böylece Wöhlerin kalsiyum karbürü buluşu bize inorganik maddelerle tüm organik sentezlere bir bağlantı vermektedir. Bunun bir uygulaması madencilerinin eskiden kullandıkları "karbür" baş lambasıdır ki; burada ışık, kalsiyum karbürün su ile tepkimesinden elde edilen asetilenin yanması ile sağlanır.

Yukarıdaki retrosentetik analizde belirtildiği gibi, sentetik (ileri) yönde kullanılabilecek tepkimelerin sınırlamalarını aklımızda tutmalıyız. Yukarıdaki örnekte seçimi yaparken yollardan ikisi, 2° halojenür veya ikinci (beta) karbonundan dallanmış birincil alkil halojenür içermelerinden dolayı elenmeleri gerekir (Altbölüm 4.18C).

Problem 4.17 ➤ Bu kısımda verilen 2-metilheksanın retrosentetik analizine bakarak uygun olan sentetik süreç için tepkimeleri yazınız.

Problem 4.18 ➤ (a) Böcek feromonları olan undekan ve 2-metilheptadekan (Altbölüm 4.16) için, alkinür iyonunun alkillenmesiyle yapılan sentezden yararlanarak tüm retrosentetik süreci yazınız (Altbölüm 4.16).

4.20C Varoluş Nedeni

Retrosentetik analiz uygulamak suretiyle sentez bulmacalarını çözmek organik kimya öğrenmenin zevkli taraflarından biridir. Yıllar boyu pek çok kimyacı düşüncelerini organik senteze dönüştürdü ve günümüzde onların gayreti ve fedakar çalışmalarının meyvelerini almaktayız.

Anahtar Terimler ve Kavramlar

Alkanlar
Sikloalkanlar
Yapı izomerleri
IUPAC sistemi
Konformasyon

Altbölümler 2.2A, 4.1, 4.2, 4.3, 4.7, 4.17
Altbölümler 4.1, 4.4, 4.7, 4.10, 4.17
Altbölümler 1.3A, 4.2
Altbölüm 4.3
Altbölüm 4.8

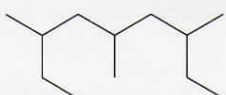
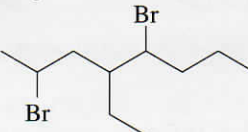
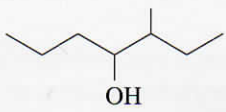
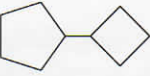
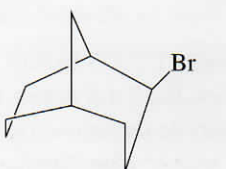
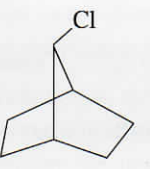
| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| Konformerler | Altbölüm 4.8 |
| Konformasyon analizi | Altbölümler 4.8, 4.9, 4.12, 4.13 |
| Newman izdüşüm formülü | Altbölüm 4.8 |
| Testere formülü | Altbölüm 4.8 |
| Burulma gerginliği | Altbölümler 4.8, 4.9 |
| van der Waals kuvvetleri | Altbölümler 2.14D, 4.11 |
| Halka gerginliği | Altbölümler 4.10, 4.11 |
| Açı gerilmesi | Altbölüm 4.11 |
| cis-trans izomerisi | Altbölümler 1.13B, 4.14 |
| Sikloheksanın konformasyonları | Altbölümler 4.12, 4.13 |
| Retrasentetik analiz | Altbölüm 4.20A |
| Retrosentetik oklar | Altbölüm 4.20A |

4.19 Aşağıdakilerin her birinin yapı formülünü yazınız .

- | | |
|--|---|
| (a) 1,4-Dikloropentan | (i) 4-Metil-2-pentanol |
| (b) <i>sek</i> -Bütil bromür | (j) <i>trans</i> -4-İzobütilsikloheksanol |
| (c) 4-İzopropilheptan | (k) 1,4-Disiklopropilheksan |
| (d) 2,2,3-Trimetilpentan | (l) Neopentil alkol |
| (e) 3-Etil-2-metilheksan | (m) Bisiklo[2,2,2]oktan |
| (f) 1,1-Diklorosiklopentan | (n) Bisiklo[3,1,1]heptan |
| (g) <i>cis</i> -1,2-Dimetilsiklopropan | (o) Siklopentilsiklopentan |
| (h) <i>trans</i> -1,2-Dimetilsiklopropan | |

EK PROBLEMLER

4.20 Aşağıdaki bileşiklerin IUPAC sistematik isimleri yazınız.

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$
- (c) 
 (f) 
- (d) 
 (g) 
- (e) 
 (h) 

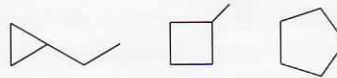
4.21 *sek*-Bütil alkol ismi özel bir yapıyı tanımlarken *sek*-pentil alkol adı belirli bir yapıyı göstermez. Niçin? Açıklayınız.

4.22 Aşağıdaki formüllere sahip alkan veya sikloalkanların yapılarını yazınız ve IUPAC sistematik isimlerini veriniz: (a) sadece birincil hidrojen atomları olan C_8H_{18} , (b) sadece ikincil hidrojen atomları içeren C_6H_{12} , (c) sadece birincil ve ikincil hidrojen atomları içeren C_6H_{12} , (d) 12 ikincil ve 2 üçüncül hidrojen içeren C_8H_{14} .

4.23 Üç farklı alken bir metal katalizör kullanılarak hidrojenlendirdiklerinde 2-metil-bütan verirler. Bunların yapılarını ve tepkimelerini yazınız.

*Yıldızla işaretlenmiş problemler “çözülmesi daha zor olan problemler”dir.

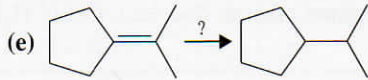
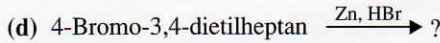
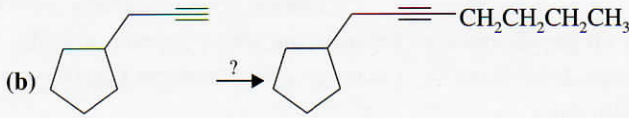
- 4.24** C_6H_{14} formülüne sahip bir alkan, altı farklı alkil halojenürün ($C_6H_{13}Cl$) çinko ve sulu asitlerle tepkimesiyle (aynı tepkimelerle) sentezlenebilir. Alkanın ve alkil halojenürlerin yapılarını yazınız.
- 4.25** C_6H_{14} formülüne sahip bir alkan sadece iki alkil halojenürün ($C_6H_{13}Cl$) indirgenmesinden (Zn ve HCl ile) ve sadece iki alkenin (C_6H_{12}) hidrojenlenmesinden elde edilebilir. Bu alkanın yapısını, IUPAC ismini yazınız ve tepkimleri gösteriniz.
- 4.26** Dört farklı sikloalkenin her biri katalitik hidrojenleme sonucu metilsiklopentani verecektir. Bunların yapılarını bulunuz. Tepkimeleri gösteriniz.
- 4.27** Üç pentan (C_5H_{12}) izomerinin yanma ısıları, $CH_3(CH_2)_3CH_3$ için 3536 kJ mol^{-1} , $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ için 3529 kJ mol^{-1} ; ve $(CH_3)_3CCH_3$ için ise 3515 kJ mol^{-1} olarak verilmiştir. Hangi izomer en kararlıdır? Bu üç bileşiğin bağıl potansiyel enerjilerini gösteren, Şekil 4.9'daki gibi, bir diyagram çiziniz.
- 4.28** Homolog sıra nedir? Cevabınızı alkil halojenürlerin homolog serisini yazarak açıklayınız.
- 4.29** 1-ter-Bütil-1-metilsikloheksanın iki sandalye konformasyonunun yapılarını çiziniz. Hangi konformasyon daha kararlıdır? Cevabınızı açıklayınız.
- 4.30** C_5H_{10} formülüne sahip tüm izomerlerin, ikili bağlı bileşikler hariç, yapı formüllerini ve isimlerini yazınız.
- 4.31** Aşağıdaki bisiklik alkanların yapılarını yazınız.
 (a) Bisiklo[1.1.0]bütan (c) 2-Klorobisiklo[3.2.0]heptan
 (b) Bisiklo[2.1.0]pentan (d) 7-Metilbisiklo[2.2.1]heptan
- 4.32** $S - A + 1 = N$ (Altbölüm 4.15) yöntemini kullanarak kubanın halka sayısını belirleyiniz.
- 4.33** Aşağıdaki bileşikleri (a) yanma ısılarının artışına, (b) artan kararlılıklarına göre sıralayınız.



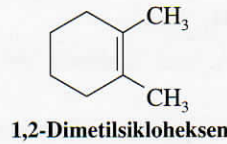
- 4.34** (a) 2,3-Dimetilbütan ve (b) 2,2,3,3-Tetrametilbütanın C2–C3 bağları etrafındaki dönmeden kaynaklanan enerji değişimlerini gösteren, Şekil 4.8'dekine benzer grafikler çiziniz. Enerji değişimlerinin sayısal değerleri ile ilgilenmenize gerek yoktur. Sadece tüm maksimum ve minimumlara uygun olan konformasyonları belirtmeniz gerekir.
- 4.35** Çizelgelerden yararlanmaksızın aşağıdaki çiftlerden hangisinin daha yüksek kaynama noktasına sahip olabileceğine karar veriniz. Cevabınızı açıklayınız.
 (a) Pentan veya 2-metilbütan (d) Bütan veya 1-propanol
 (b) Heptan veya pentan (e) Bütan veya CH_3COCH_3
 (c) Propan veya 2-kloropropan
- 4.36** Molekül formülü C_4H_6 olan bileşik, bir bisiklik bileşiktir. Aynı formüle sahip bir başka bileşiğin IR spektrumunda 2250 cm^{-1} civarında bir soğurma piki vardır (bisiklik bileşiğin yok). Her iki bileşiğin yapılarını yazınız ve IR soğurmasının bu bileşikler ayırt etmede nasıl kullanıldığını açıklayınız.

- 4.37** Aşağıdaki bileşiklerden hangisinin daha kararlı olmasını beklersiniz? *cis*-1,2-dimetilsiklopropan veya *trans*-1,2-dimetilsiklopropan? Cevabınızı açıklayınız.
- 4.38** Aşağıdaki bileşik çiftlerinden hangisi daha yüksek yanma ısısına sahip olmalıdır? (a) *cis* veya *trans* -1,2-dimetilsikloheksan, (b) *cis* veya *trans* -1,3-dimetilsikloheksan, (c) *cis* veya *trans* -1,4-dimetilsikloheksan. Cevaplarınızı açıklayınız.
- 4.39** Aşağıdakilerin her birinin iki sandalye konformasyonunu çizin ve her biri için hangi konformasyonun daha kararlı olabileceğini belirtiniz. (a) *cis*-1-*ter*-bütil-3-metilsikloheksan (b) *trans*-1-*ter*-bütil-3-metilsikloheksan, (c) *trans*-1-*ter*-bütil-4-metilsikloheksan, (d) *cis*-1-*ter*-bütil-4-metilsikloheksan
- 4.40** *trans*-1,3-Dibromosiklobütanın ölçülebilir bir dipol momentı vardır. Bu sonuç siklobütan halkasının düzlem yapıda olmadığını gösterir. Niçin? Açıklayınız.
- 4.41** Aşağıdaki sentezlerde eksik olan bileşik ve/veya reaktantları yazınız (bazı durumlarda birden fazla basamak gerekli olabilir):

(a) *trans*-5-Metil-2-heksen $\xrightarrow{?}$ 2-metilheksan

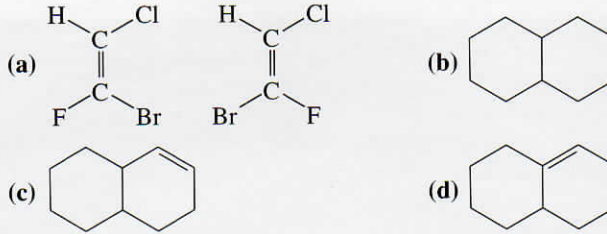


- *4.42** 1,2-Dimetilsikloheksan (aşağıda) platin katalizör varlığında hidrojen ile tepkime verdiğiinde -50°C 'da eriyen ve 130°C 'da (760 torr) kaynayan bir sikloalkan meydana gelir. (a) Bu tepkime ürününün yapısını bulunuz. (b) Uygun çizelgeden karşılaştırarak hangi izomer olduğunu belirtiniz. (c) Bu deney size, hidrojenin ikili bağa katılma şekli hakkında hangi bilgiyi verir.

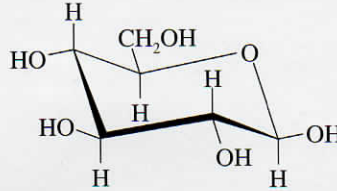


- *4.43** Uygun bir çözücü içerisinde sikloheksanın klor ile tepkimesinden formülü $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, erime noktası -7°C , kaynama noktası (16 torr) 74°C olan bir ürün meydana gelir. (a) Bu hangi stereoizomerdir? (b) Bu deney klorun ikili bağa katılma şekli konusunda hangi bilgiyi verir?
- 4.44** 1,3-Di-*ter*-bütilsikloheksanın *cis* ve *trans* izomerlerini ele alalım (molekül modelleri oluşturunuz). Hangi alışılmamış durum, izomerlerden bir tanesinin sandalye konformasyonu yerine burkulmuş kayık konformasyonunda bulunmasının nedenidir?

***4.45** Bu bölümde öğrendiğiniz kurallara göre aşağıdakilerin sistematik adlarını yazınız veya daha fazla kurala gerek olan yapıları belirtiniz.



***4.46** Aşağıdaki yapı *D*-glikozun baskın konformasyonudur.



D-glikoz doğada en yaygın bulunan şekerdir. Bu sonuç şaşırtıcı değildir. Niçin? Açıklayınız. (ipucu: *D*-galaktoz ve *D*-mannoz gibi şekerlerin yapılarını *D*-glikozunki ile karşılaştırınız.)

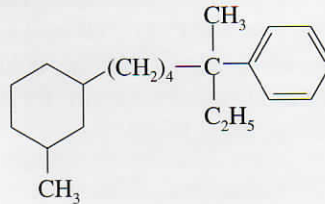
***4.47** Newman izdüşümlerini kullanarak *cis*- ve *trans*- dekalinin köprü başı atomlarındaki süstitüentlerin bağlı konumlarını çiziniz. Bu izomerlerden hangisinin daha kararlı olmasını beklersiniz, niçin?

***4.48** En fazla dört karbonlu herhangi iki bileşikten çıkarak dodekan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$, sentezi için eşitlikleri yazınız.



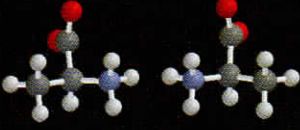
ÖĞRENME GRUBU PROBLEMLERİ

Aşağıdaki bileşiği ele alalım:



1. Bu bileşiğin çizgi bağ formülünü (halkada *cis-trans* izomerisini ihmal ederek) yazınız.
2. Basamaklardan birinde alkinür iyonunun alkillenmesi ile karbon-karbon bağ oluşumunu içeren tüm mantıklı retrosentetik analizleri yazınız.
3. Bu bileşiğin sentezi için geliştirmiş olduğunuz retrosentetik analizlere karşılık gelen tepkimeleri, reaktant ve koşullar dahil yazınız.
4. Sentezinizdeki hedef molekülün ve tüm yüksüz sentetik ara ürünlerinin IUPAC isimlerini yazınız.
5. Sentezinizdeki bazı ara ürünlerin son ürünle birlikte safsızlık olarak bulunup bulunmadıklarını infrared spektroskopisini inceleyerek anlayabilirsiniz. Hangi sentetik ara ürününüz son ürününüzden farklı IR soğurmasına sahip olacaktır ve bu soğurmalar IR spektrumun hangi bölgelerinde gözlenecektir?

6. Sentezinizden sikloheksan halkası içeren bir bileşik seçiniz.
- (a) Bu bileşiğin hangi izomerinin (cis veya trans) daha kararlı olmasını beklersiniz?
- (b) Bu bileşiğin en düşük enerjili sandalye konformasyonunun yapısını çiziniz.
- (c) Bu bileşiğin en yüksek enerjili sandalye konformasyonunun yapısını çiziniz.
- (d) Yukarıda (a)-(c) şıklarındaki cevaplarınızda *kullanmadığınız* cis-trans izomerin iki şekli için sandalye konformasyonun yapısını çiziniz.
7. Sentezinizden bir tanesinde yer alan *asiklik* (*halkalı olmayan*) bir ara üründe özel bir karbon-karbon bağı seçiniz ve bu bağ etrafındaki en kararlı konformasyonu, Newman izdüşüm formülünü çizerek gösteriniz.
8. Hedef molekülün cis ve trans şekillerinin üç boyutlu yapılarını yazınız. Halka için sandalye konformasyonu kullanınız. Alkil yan zincirinde gerekli olan yerde kesik ve dolu kama gösteriş şekillerini kullanınız. (*İpucu:* Sikloheksan halkasına bağlı en karmaşık sübstitüentin karbon zinciri ile bunun bağlı bulunduğu halka karbonu kâğıt düzleminde olacak şekilde yapıyı çiziniz. Genel olarak, üç boyutlu yapıların gösteriminde, mümkün olan en fazla karbon atomunun kâğıt düzleminde bulunmasını sağlayan yönlendirmeleri seçiniz.)



Stereokimya: Kiral Moleküller

Hayatın El Seçiciliği*

Proteinlerimizi meydana getiren amino asit molekülleri, ayna görüntüsüyle çakışmama özelliğine sahiptirler. Bu nedenle, bu moleküllerin kiral veya “el seçiciliğine” sahip olduğu söylenir. Her iki ayna görüntüsü yapısı da teorik olarak mümkün olmasına rağmen, yukarıdaki alanin amino asidi örneğinde olduğu gibi, yeryüzündeki hayat, başlıca “sol elini kullanan-solak” denilebilecek ayna görüntüsü yapısındaki (L ile gösterilen) amino asitler yoluyla gelişti. Bununla birlikte, çoğu amino asidin “solak” yapıda olmasının nedeni bilinmiyor. Bir canlı sistemi gibi “el seçicilik” kazandıracak bir etkinin olmaması halinde, kimyasal tepkimeler her iki ayna görüntüsü yapısının eşit karışımını oluşturur. Hayatın kökeni hakkındaki hemen hemen bütün teoriler, kendini çoğaltan canlılar ortaya çıkmadan önce, hayat için temel olan amino asitler ve diğer moleküllerin mevcut olduğunu varsaydığından ilk balık içerisinde bu moleküllerin eşit olarak her iki ayna görüntüsü yapısında da var olduğu kabul edildi. Fakat, hayat başlamadan önce, bu moleküllerin ayna görüntüsü yapıları gerçekten eşit düzeyde mevcut idiyse, nasıl oldu da, hayat gelişirken bazı türlerin tercihinine yol açtı? 1970 yılında keşfedilen ve Murchison meteoriti denilen bir göktaşı, bu konu üzerinde yapılan tartışmaları arttırdı.

* [İngilizcesi “handedness” olan bu kelime, insanın diğerinden daha çok bir elini kullanması anlamına gelir. Çevirenin Notu]

Göktaşının analizi, amino asitlerin ve hayatla ilişkili diğer karmaşık moleküllerin varlığını gösteriyor, bu da hayat için gerekli moleküllerin yeryüzü sınırlarının dışında da oluşabileceğini kanıtlıyordu. Fakat daha da ilginç olanı, yakın zamanda yapılan deneylerin, Murchison meteoriti içinde var olan dört L-amino asidinin %7-9 oranında daha fazla olduğunu göstermesiydi. Dağılımın eşit olmamasının neden kaynaklandığı belirsiz, fakat bazı bilim adamları, moleküller, yıldızlar arası boşlukta oluştuğu zaman, boşlukta dönen nötron yıldızlarının kutuplarından helezon şeklinde yayınlanan elektromanyetik ışımının, bir ayna görüntüsü izomerinin diğerine göre daha fazla oluşumuna yol açabileceğini tahmin ediyorlar.

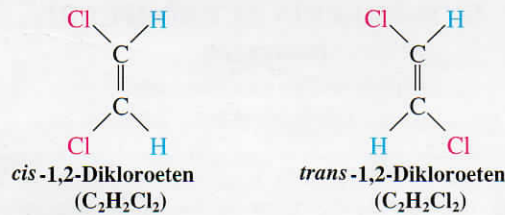
5.1 İZOMERİ: YAPI İZOMERLERİ VE STEREOİZOMERLER

İzomerler, aynı molekül formülüne sahip farklı bileşiklerdir. Bu zamana kadar karbon bileşiklerini incelerken, dikkatimizin çoğu, yapı izomerleri olarak adlandırdığımız izomere yöneldi.

Yapı izomerleri, atomlarının birbirine farklı bir sıra ile bağlanmaları nedeniyle farklılaşan izomerlerdir. Bu izomerlerin, farklı bağlantı biçimine sahip olduğu söylenebilir. Yapı izomerlerinin bazı örnekleri aşağıda görülmektedir:

| Molekül Formülü | Yapı İzomerleri | |
|-----------------|--------------------------------------|---|
| C_4H_{10} | $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ve Bütan | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CHCH_3 \end{array}$ İzobütan |
| C_3H_7Cl | $CH_3CH_2CH_2Cl$ ve 1-Kloropropan | $\begin{array}{c} CH_3CHCH_3 \\ \\ Cl \end{array}$ 2-Kloropropan |
| C_2H_6O | CH_3CH_2OH ve Etanol | CH_3OCH_3 Dimetil eter |

Stereoizomerler, yapı izomerleri değildir, yapılarındaki atomlar aynı sırada bağlanmışlardır. **Stereoizomerler**, yalnızca atomlarının uzaydaki düzenlemeleriyle farklılaşırlar. Alkenlerin cis ve trans izomerleri stereoizomerlerdir (Alt bölüm 1.13B); cis- ve trans-1,2-dikloroetenin incelersek bunun doğru olduğunu görebiliriz.



cis-1,2-Dikloroeten ve trans-1,2-dikloroeten, ikisi de aynı molekül formülüne sahip ($C_2H_2Cl_2$), fakat farklı bileşikler olmaları nedeniyle izomerlerdir. Karbon-karbon ikili bağının dönebilmesi için büyük bir enerji engeli olduğundan bu iki izomer kolaylıkla birbirine dönüşemez. Her iki bileşikteki atomların bağlanma sırasının aynı olmasından dolayı stereoizomerler yapı izomerleri değildirler. Her iki bileşik, bir ikili bağ tarafından birleştirilmiş iki merkez karbon atomuna ve bu iki merkez atoma bağlı bir klor ile bir hidrojen atomuna sahiptir. cis-1,2-Dikloroeten ve trans-1,2-dikloroeten izomerleri

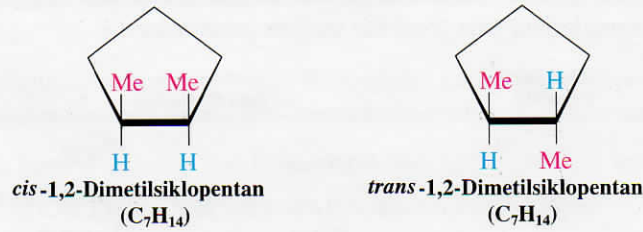
| | |
|------|---|
| 5.1 | İzomeri: Yapı İzomerleri ve Stereoizomerler |
| 5.2 | Enantiyomerler ve Kiral Moleküller |
| 5.3 | Kirallığın Biyolojik Önemi |
| 5.4 | Stereokimyanın Tarihi Kökeni |
| 5.5 | Kirallik için Denemeler: Simetri Düzlemi |
| 5.6 | Enantiyomerlerin Adlandırılması: (R-S) Sistemi |
| 5.7 | Enantiyomerlerin Özellikleri: Optikçe Aktivite |
| 5.8 | Optikçe Aktivite Kaynağı |
| 5.9 | Kiral Moleküllerin Sentezleri |
| 5.10 | Kiral İlaçlar |
| 5.11 | Birden Fazla Stereo merkez Sahip Moleküller |
| 5.12 | Fischer İzdüşüm Formülleri |
| 5.13 | Halkalı Bileşiklerde Stereoizomeri |
| 5.14 | Stereo merkez Bağlı Hiçbir Bağın Kırılmadığı Tepkimeler Yardımıyla Konfigürasyonları İlişkilendirme |
| 5.15 | Enantiyomerlerin Ayrılması: Yarıma |
| 5.16 | Karbondan Başka Stereo merkez İçeren Bileşikler |
| 5.17 | Dört Farklı Gruplu Düzgün Dört yüzlü Bir Atoma Sahip Olmayan Kiral Moleküller |

yalnızca atomlarının uzayda düzenlenmeleri bakımından farklıdır. *cis*-1,2-Dikloroeten-de hidrojen atomları molekülün aynı tarafındayken *trans*-1,2-dikloroetende farklı taraflarındadır. Bu yüzden *cis*-1,2-dikloroeten ve *trans*-1,2-dikloroeten stereoizomerlerdir (bkz. Altbölüm 1.13B).

Stereoizomerler iki genel sınıfa ayrılabilir: enantiyomerler ve diastereomerler. **Enantiyomerler**, molekülleri birbirinin ayna görüntüsü olan fakat birbiriyle çakışmayan stereoizomerlerdir. **Diastereomerler** ise molekülleri birbirinin ayna görüntüsü olmayan stereoizomerlerdir.

cis-1,2-Dikloroeten ve *trans*-1,2-dikloroeten molekülleri birbirinin ayna görüntüleri değildir. Eğer bir kişi, *cis*-1,2-dikloroeten modelini aynaya tutarsa, aynada göreceği model *trans*-1,2-dikloroeten olmayacaktır. Fakat, *cis*-1,2-dikloroeten ve *trans*-1,2-dikloroeten stereoizomerdir ancak nesne ve ayna görüntüsü olarak birbirleriyle ilişkileri olmadığından, bunlar diastereomerlerdir.

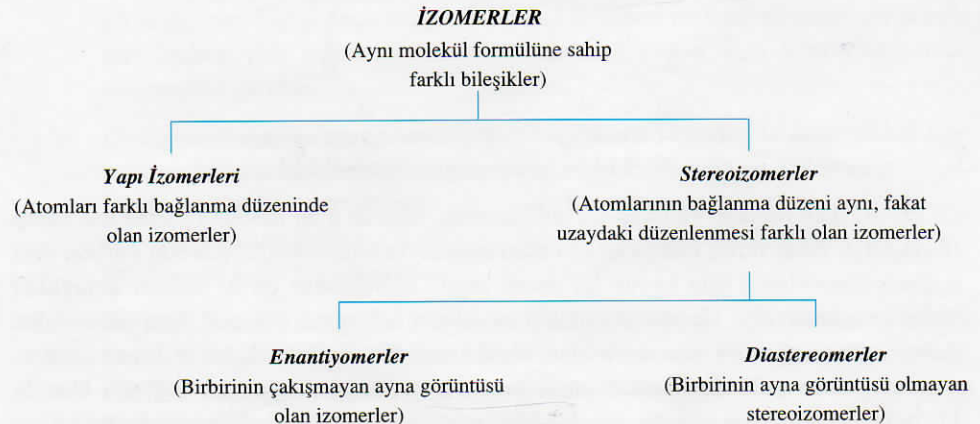
Sikloalkanların *cis* ve *trans* izomerleri bize, birbirinin diastereomeri olan başka stereoizomer örneklerini sağlar. Aşağıdaki iki bileşiği ele alalım.



Bu iki bileşik, birbirlerine dönüşemeyen farklı bileşikler oldukları ve aynı molekül formülüne (C₇H₁₄) sahip oldukları için birbirinin izomeridir. Bu bileşikler, atomlarının aynı sırayla bağlanmaları nedeniyle yapı izomerleri değildir. Bu yüzden bu bileşikler, stereoizomerlerdir. Bu bileşikler, yalnızca, atomlarının uzaydaki düzenlemeleriyle farklıdır. Molekülleri birbirinin ayna görüntüsü olmadığından, bu iki bileşik enantiyomer de değildir. Bu yüzden bu bileşikler diastereomerlerdir. (Altbölüm 5.13'te, *trans*-1,2-dimetilsiklopentanın da bir enantiyomere sahip olduğunu göreceğiz.)

Karşılaşacağımız diastereomer türleri yalnızca *cis-trans* izomerleri değildir. Altbölüm 5.11'de *cis-trans* izomerleri olmayan diastereomerleri inceleyeceğiz. Birbirinin ayna görüntüsü olmayan, fakat birbirinin stereoizomeri olan iki bileşiğin birbirinin diastereomeri olduklarını vurgulamakta yarar var.

İZOMERLERİN ALT SINIFLARI



5.2 ENANTİYOMERLER VE KİRAL MOLEKÜLLER

Enantiyomerler, yalnızca molekülleri **kiral** olan bileşiklerle meydana gelir. Bir **kiral molekül**, *ayna görüntüsü ile aynı olmayan bir molekül olarak tanımlanır*. Kiral molekül ve onun ayna görüntüsü enantiyomerlerdir ve kiral molekül ile ayna görüntüsü arasındaki ilişki, enantiyomerik ilişki olarak tanımlanır.

Kiral kelimesi, "el" anlamındaki Yunanca *cheir* kelimesinden gelir. Moleküller de dahil, kiral nesnelerin "el seçiciliği" sahip olduğu söylenir. Kiral terimi enantiyomer molekülleri tanımlamak için kullanılır, çünkü bu moleküller sol elin sağ elle olan ilişkisiyle aynı şekilde birbirleriyle ilişkilidir. Sol elinizi aynada gördüğünüzde, sol elinizin aynadaki görüntüsü bir sağ eldir (Şekil 5.1). Dahası, sol eliniz ile sağ eliniz aynı değildir ve bu farklılık, onların çakışır olmadıklarını* gözlemek suretiyle gösterilebilir (Şekil 5.2)

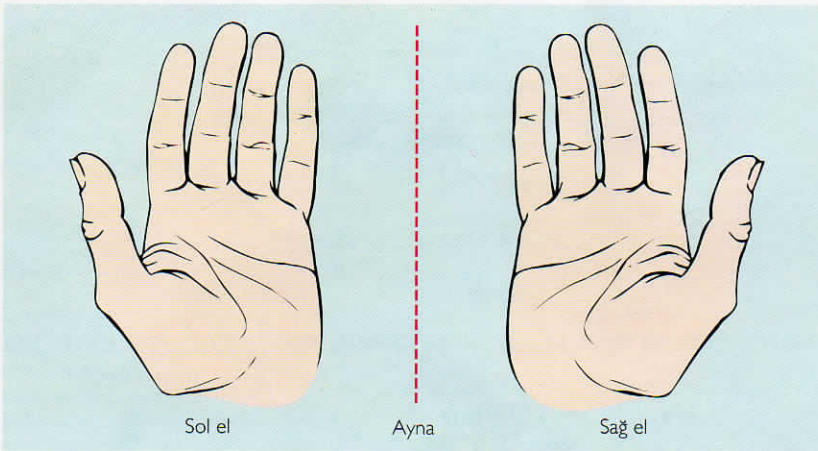
Pek çok bildik nesne kiraldır ve bu nesnelerin bazısının kirallığı açıktır, çünkü biz normalde onların "el seçiciliği" sahip olduğunu söyleriz. Örneğin, cıvatalar ve somunlarından sağ veya sol yivli olarak veya pervaneden sağ veya sol yelpazeli olarak bahsederiz. Bu anlamda, diğer pek çok nesnenin kirallığı açık değildir, fakat nesne ile ayna görüntüsünün çakışıp çakışmadığını denediğimizde açık hale gelir.

Görüntüleri ile çakışabilen nesneler ve moleküller **akiraldir**. Örneğin, eldivenler kiral iken pek çok çorap akiraldir.

Aşağıdaki nesnelerin her birini kiral veya akiral oluşlarına göre sınıflandırınız.

- | | | |
|--------------------|----------------------|--------------|
| (a) Tornavida | (d) Tenis ayakkabısı | (g) Otomobil |
| (b) Beyzbol sopası | (e) Kulak | (h) Çekiç |
| (c) Golf sopası | (f) Odun vidası | |

◀ Problem 5.1



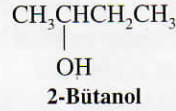
Şekil 5.1 Bir sol elin ayna görüntüsü bir sağ eldir.



Şekil 5.2 Sol ve sağ eller çakışmazlar.

* *Hatırlatma:* Çakışabilirlik, bir şeyi başka bir şeyin üzerine, bütün parçalar birbiriyle uyuşacak şekilde koyabilmeniz anlamındadır.

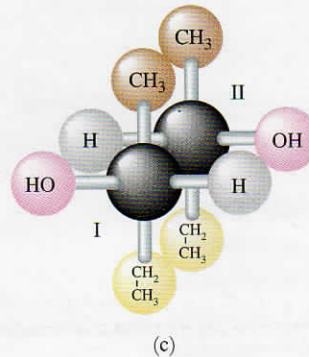
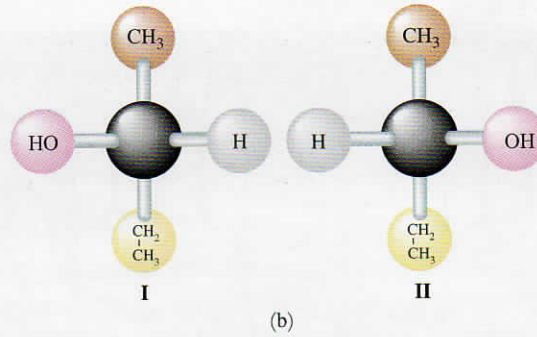
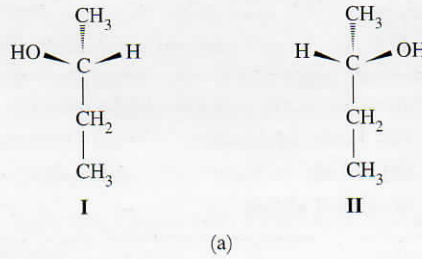
Moleküllerin kiralılığı nispeten basit moleküller ile gösterilebilir. Örneğin 2-bütanolü göz önüne alınız.



Şimdiye kadar, henüz yukarıda yazılan formülü sanki yalnızca tek bir maddeyi belirtiyormuş gibi gösterdik ve 2-bütanol moleküllerinin kiral olduğundan bahsetmedik. Kiral olmaları nedeniyle, gerçekte iki farklı 2-bütanol vardır ve bu iki 2-bütanol enantiyomerlerdir. Şekil 5,3'teki çizim ve modelleri inceleyecek olursak bunu anlayabiliriz.

Eğer model **I** bir aynanın önüne tutulacak olursa, aynada model **II**; model **II** tutulursa, bu defa da model **I** görüncektir. Model **I** ve **II** birbirini üzerine çakışmaz; bu yüzden onlar farklı, fakat izomerik molekülleri gösterir ve *model I ve II, birbirinin çakışmayan ayna görüntüleri olduklarından, onların temsil ettikleri moleküller enantiyomerlerdir.*

Şekil 5.3 (a) 2-Bütanolün enantiyomerleri olan **I** ve **II**'nin üç boyutlu çizimleri. (b) 2-Bütanol enantiyomerlerinin modelleri. (c) Model **I** ve **II**'nin çakıştırılması için başarısız bir girişim.



Eğer modelleriniz varsa, Şekil 5.3'te gösterilen 2-bütanol modellerini kurunuz ve gerçekten çakışmaz olduklarını kendiniz görünüz. (a) Benzer modelleri 2-bromopropan için kurunuz. Onlar çakışıyorlar mı? (b) 2-Bromopropan molekülü kiral midir? (c) 2-Bromopropanın enantiyomerik yapılarını bulmayı umuyor musunuz?

Problem 5.2

Enantiyomer ihtimalini ne zaman bekleyeceğimizi nasıl bileceğiz? Bunun bir yolu (fakat tek yol değil), **enantiyomer çiftlerinin, daima, kendisine dört farklı grup bağlanmış bir atom içeren moleküller için mümkün olduğunu bilmektedir.*** 2-Bütanolde (Şekil 5.4) bu atom C2'dir. C2'ye bağlanmış olan dört farklı grup, bir hidroksil grubu, bir hidrojen atomu, bir metil grubu ve bir etil grubudur.

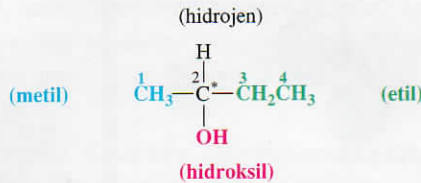
Böyle enantiyomerlerin önemli bir özelliği, **dört farklı grup taşıyan düzgün dörtyüzlü atomdaki herhangi iki grubun yer değiştirmesiyle bir enantiyomerin diğerine dönüşmesidir.** Şekil 5.3b'de hidroksil grubuyla hidrojen atomunun yer değiştirmesinin bir enantiyomeri diğerine dönüştüreceği kolayca görülebilir. Başka herhangi iki grubun yer değiştirmesinin de aynı sonucu vereceğine modellerle çalışarak kendinizi ikna etmelisiniz.

C2'deki iki grubun yerinin değiştirilmesiyle bir stereoizomer diğerine dönüştüğünden, C2 bir **stereomerkez** örneğidir. **Bir stereomerkez, herhangi iki grubun kendi aralarında yer değişmesi ile yeni bir stereoizomer oluşturacak özellikte gruplar taşıyan bir atom** olarak tanımlanır. 2-Bütanolün 2 nolu karbonu bir **düzgün dörtyüzlü stereomerkez** örneğidir. Bununla birlikte, bütün stereomerkezler düzgün dörtyüzlü değildir. *Cis-* ve *trans*-1,2-dikloroetenlerin karbon atomları (Altbölüm 5.1) **üçgen düzlemsel stereomerkezlerin** örnekleridir, çünkü atomların her ikisinde de grupların yer değiştirmesi bir stereoizomer (bir diastereomer) meydana getirir. Genelde, organik bileşiklerden bahsedildiği zaman, başka türlü açıkça belirtilmedikçe, stereomerkez teriminden düzgün dörtyüzlü bir stereomerkez anlaşılır. (Stereomerkez olan bir karbon atomu bir stereojenik karbon olarak da adlandırılabilir.)

Böyle yer değiştiren grupları tartıştığımızda bizim, bir *molekül modelini veya kağıt üzerine yaptığımız bir şeyi tanımladığımızı* dikkat etmeliyiz. Gerçek bir molekülde —eğer böyle bir şey yapılabilirse—grupların yer değiştirmesi, kovalent bağların kırılmasını, bu da dışarıdan büyük bir enerji girdisini gerektirir. Bu, 2-bütanol enantiyomerleri gibi enantiyomerlerin kendiliğinden birbirine **dönüşmeyeceği** anlamına gelir.



İki kiral molekülün aynı veya farklı yapıda olup olmadıkları belirlenirken, bir modelin veya üç boyutlu formülün iki grubunun yerinin değiştirilmesi yararlı bir deneme olabilir.



Şekil 5.4 Dört farklı grubu taşıyan 2-bütanolün düzgün dörtyüzlü karbon atomu. [Geleneksel olarak böyle atomlar bir yıldızla (*) işaretlenir.]

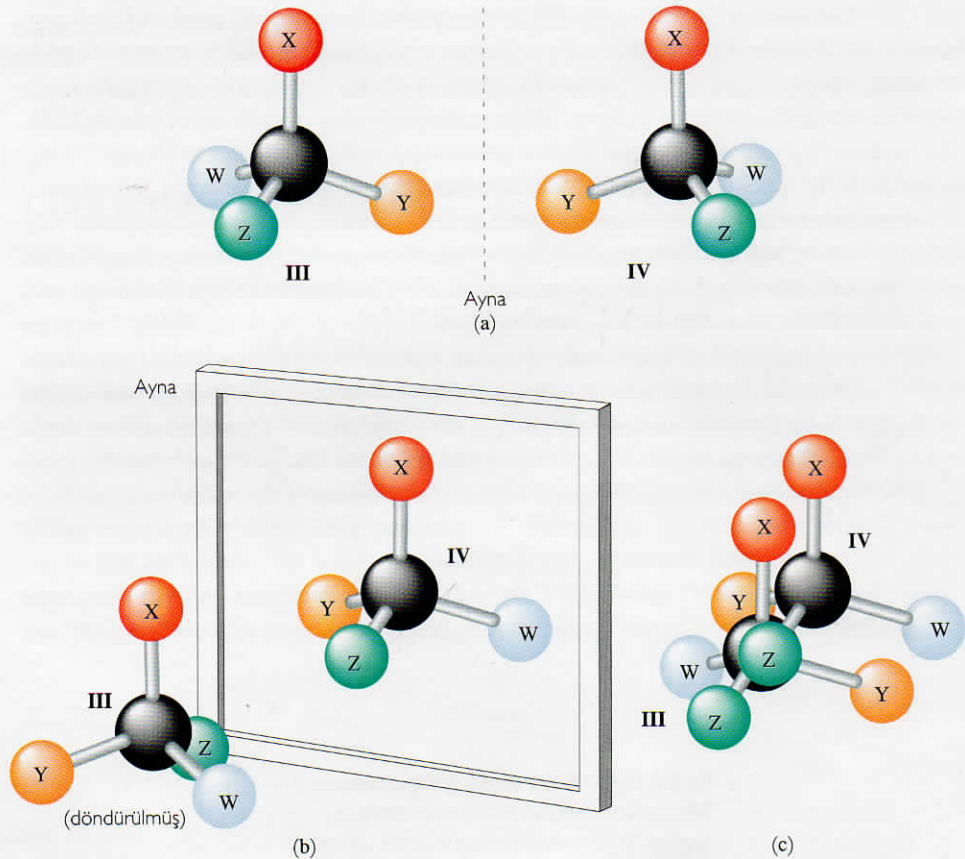
* İleride, kendisine dört farklı grup bağlı düzgün dörtyüzlü atomdan birden fazla içeren moleküller için de enantiyomerlerin mümkün olacağını, fakat bu moleküllerin bazılarının (Altbölüm 5.11A) enantiyomerler olarak mevcut olmadıklarını göreceğiz.

Bir zamanlar, dört farklı grup taşıyan *düzgün dörtyüzlü atomlar*, *kiral atomlar* veya *asimetrik atomlar* olarak adlandırılırdı. Daha sonra 1984'te, K. Mislow (Princeton Üniversitesi) ve J. Siegel (şimdi Kaliforniya Üniversitesi'nde, San Diego), böyle terimlerin bu şekilde kullanımının, van't Hoff (Altbölüm 5.4) zamanından beri var olan stereokimya kavramsal bir karışıklığa neden olduğuna işaret ettiler. Kirallik, molekülün bütününe kapsayan ve molekülün bütün parçalarını etkileyen geometrik bir özelliktir. Örneğin 2-bütanoldaki atomların hepsi kiral bir çevrededir ve bu yüzden, tamamının *kirotopik* olduğu söylenir. Bununla birlikte, burada tanımladığımız şekilde, 2-bütanolün C2'si gibi bir atomu ele aldığımızda, onu bir *stereomerkez* olarak dikkate alacağız ve bu yüzden onu bir "kiral atom" olarak değil, bir *stereomerkez* olarak isimlendireceğiz. Bu konuların daha fazla irdelenmesi buradaki amacımızın dışındadır, fakat orijinal makaleyi okumak isteyen olabilir, bkz. Mislow, K., Siegel, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3319-3328.

Şekil 5.5, bir molekül tek bir *düzgün dörtyüzlü stereomerkez* içerse bile mutlaka enantiyomerik bileşikler vereceği genellemesinin geçerliliğini gösteriyor.



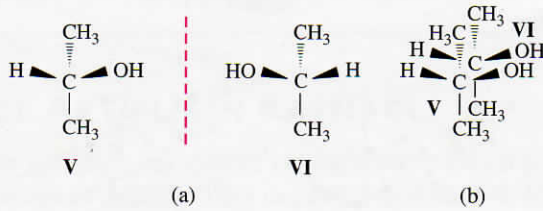
Öğretici için: *Düzgün dörtyüzlü stereomerkez*.



Şekil 5.5 Bir *düzgün dörtyüzlü stereomerkez*e sahip genelleştirilmiş bir molekülün kiralliğinin gösterimi. (a) III ve IV'teki karbon atomlarının etrafındaki dört farklı grup rastgele seçilmiştir. (b) III döndürülüyor ve bir aynanın önüne yerleştiriliyor. III ve IV arasında, bir nesne ile onun aynadaki görüntüsü arasında olduğu gibi bir ilişki vardır. (c) III ve IV çakışmazlar; bu yüzden, onların temsil ettiği moleküller kiral ve enantiyomerlerdir.

Modeller oluşturarak Şekil 5.5'te gösterdiğimizizin geçerliliğini gösteriniz. **III** ve **IV**'ün, bir nesne ile onun ayna görüntüsü ilişkisinde olduğunu ve *çakışmadıklarını* (yani **III** ve **IV**'ün kiral moleküller ve enantiyomerler olduklarını) kendi kendinize gösteriniz. (a) Şimdi **IV**'ü alınız ve herhangi iki grubun yerlerini değiştiriniz. Moleküller arasındaki yeni ilişki nedir? (b) Şimdi, her iki modeli alınız ve herhangi iki grubun yerini değiştiriniz. Moleküller arasındaki ilişki şimdi nedir?

Bir moleküldeki düzgün dörtyüzlü atomların hepsi, *aynı* iki veya daha fazla bağlı gruba sahipse, bu molekül bir stereomerkeze sahip değildir. Bu molekül ayna görüntüsü ile *çakışır* ve **akiraldir**. Bu tip bir molekül örneği 2-propanoldur: 1 ve 3 numaralı karbon atomları benzer üç hidrojen atomu, merkez atomu ise aynı iki metil grubu taşır. Eğer 2-propanol için üç boyutlu yapıları yazarsak, bir yapının kendi ayna görüntüsü olan diğeriyle *çakıştığını* görürüz (Şekil 5.6).



Bundan dolayı, 2-propanolün enantiyomerik şekillerinin var olmasını beklemeyiz ve deneysel olarak da 2-propanolün şimdiye kadar yalnızca bir şekli bulunmuştur.

Burada listelenmiş moleküllerin bazıları bir stereomerkeze sahiptir, bazıları sahip değildir. Stereomerkeze sahip olan moleküllerin her iki enantiyomeri için üç boyutlu formülleri yazınız.

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| (a) 2-Floropropan | (e) 2-Bromopentan |
| (b) 2-Metilbütan | (f) 3-Metilpentan |
| (c) 2-Klorobütan | (g) 3-Metilheksan |
| (d) 2-Metil-1-bütanol | (h) 1-Kloro-2-metilbütan |

Problem 5.3



Kimyanın üç boyutlu yönü için içine girdiğinde, modellerle çalışmak yardımcı bir öğrenme tekniğidir.



Öğretici için: Aynı olan iki grup

Şekil 5.6 (a) 2-Propanol (V) ve onun ayna görüntüsü (VI). (b) İkisinden biri döndürüldüğünde bu iki yapı çakışır ve bu yüzden enantiyomerleri temsil etmezler. Bunlar aynı bileşiğin iki molekülünü gösterir. 2-Propanol bir stereomerkeze sahip değildir.

Problem 5.4

5.3 KIRALLIĞIN BİYOLOJİK ÖNEMİ

Kirallik evreni kaplayan bir olgudur. Merkezin soluna yerleşen kalp ve sağına yerleşen karaciğer ile, insan vücudu yapısal olarak **kiraldır**. Anlaşılması zor evrimsel nedenlerle, insanların çoğu sağ elini kullanır. Sarmal deniz kabukluları **kiraldır** ve çoğu sağa doğru dönen bir vida gibi spiraldir. Destekleyici yapıların etrafını sarmak suretiyle pek çok bitki kirallik gösterir. *Lonicera sempervirens* familyasından hanımeli, sola doğru dönen bir sarmal yapar; *Convolvulus sepium* familyasından çit sarmaşığı ise sağa doğru dönen bir yolla sarmal yapar. Bitki ve hayvanları meydana getiren moleküllerin çoğu **kiraldır** ve verilen bir türde, kiral molekülün genellikle yalnızca bir türü vardır. Doğal proteinleri oluşturan 20 amino asidin biri hariç hepsi **kiraldır** ve bunların hepsi solak olarak sınıflandırılırlar.

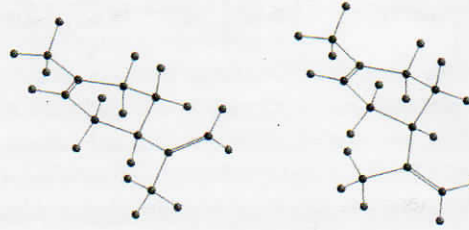


DNA'nın sağa doğru dönen sarmalı gibi, çit sarmaşığı (*Convolvulus sepium*) da sağa dönen bir biçimde sarmal yapar.

DNA'da* bulunan şeker de dahil, doğal şekerlerin hemen hepsi sağlak olarak sınıflandırılırlar. DNA'nın kendisi de sarmal bir yapıya sahiptir ve doğal olarak oluşan DNA'ların hepsi sağa doğru döner.

Kirallik ile ilişkili biyolojik özelliklerin niteliği, çoğu kere her bir eldivenin kendine ait olan ele özgü olmasına benzetilir; bir kiral alıcıya (bir eldiven), bir kiral molekülün (bir el) bağlanmasındaki özgüllük yalnızca bir yolu tercih eder. Ya molekül, ya da biyolojik alıcı tarafı yanlış el seçiciliğe sahipse, doğal fizyolojik cevap (örneğin sinirsel tepki veya tepkime katalizlenmesi) meydana gelmeyecektir. Enantiyomer çifti halindeki amino asitlerden yalnızca birinin, varsayımsal bir bağlanma bölgesi ile (örneğin bir enzimdeki) nasıl uygun bir yolla etkileşebileceğini gösteren bir diyagram Şekil 5.7'de görülmektedir. Amino asidin düzgün dörtyüzlü stereomerkezinden dolayı, bu iki amino asitten yalnızca biri için uygun bir tarzda üç boyutlu bağlanma meydana gelebilir.

Kiral moleküller, insanı etkileyen yollar da dahil, pek çok yolla farklı el seçicilik gösterebilirler. Limonen olarak adlandırılan bir bileşiğin (Altbölüm 23.3) bir enantiyomerik şekli portakalların kokusundan sorumluyken, diğer enantiyomer, limonların kokusundan sorumludur.

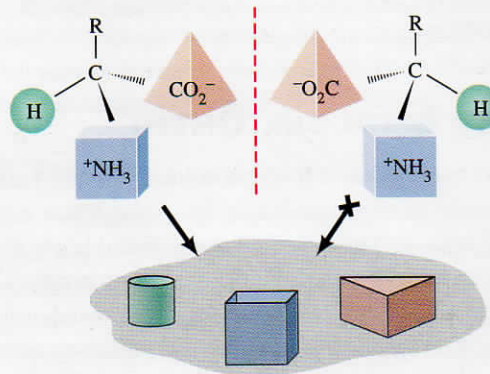


Limonenin enantiyomerik şekilleri

Karvon (Problem 5.14) olarak adlandırılan bir bileşiğin bir enantiyomeri, keraviye (karaman kimyonu) esansı iken, diğeri nane esansıdır.

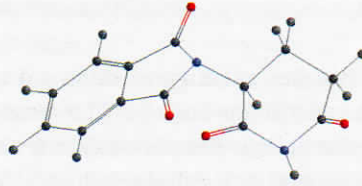
Stereomerkez içeren ilaçların etkinlikleri, enantiyomerleri arasında, ciddi ve hatta trajik sonuçlar oluşturabilecek biçimde değişebilir. 1963'ten önce uzun yıllar, talidomid, hamile kadınlarda sabah bulantısı belirtilerini yatıştırmak için kullanıldı. 1963'te

Şekil 5.7 Gösterilen iki amino asit enantiyomerinden yalnızca biri varsayımsal bağlanma bölgesi ile (örneğin bir enzimdeki) üç boyutlu bağlanmayı gerçekleştirebilir.



* İlgili okuma parçası için bakınız: Hegstrum, R. A.; Kondepudi, D. K. "The Handedness of Universe" *Sci. Am.* **1990**, 262(1), 98-105, ve Horgan, J. "The Sinister Cosmos", *Sci. Am.* **1997**, 276(5), 18-19.

bu ilacın kullanımını takiben doğan pek çok çocukta talidomidin korkunç doğum kusurlarına neden olduğu keşfedildi.



Talidomid (Thalomid®)

Daha sonraları, talidomidin enantiyomerlerinden birinin (sağlak molekül) sabah bulantılarını tedavi etkisine sahipken, ilaçta eşit miktarda var olan diğer enantiyomerin, doğum kusurlarının nedeni olabileceğini belirten kanıtlar ortaya çıkmaya başladı. Bu iki enantiyomerin etkisine ilişkin deliller, bu iki enantiyomerin fizyolojik şartlar altında birbirine dönüşmesi nedeniyle karışıktır. Yine de, şimdi talidomidin cüzzamla ilişkin ciddi komplikasyonların tedavisi amacıyla, son derece sıkı düzenlemeler altında, kullanılması kabul edilmektedir. AIDS, beyin kanseri ve romatizmal kireçlenmeler dahil, diğer durumlar için potansiyel kullanımı da incelenmektedir. Altbölüm 5.10'da kiral ilaçların başka yönlerini inceleyeceğiz.

(a) Limonenin hangi atomu stereomerkezdir? (b) Talidomidin hangi atomu stereomerkezdir? Limonen ve talidomid enantiyomerleri için bağ çizgi formülleri çizin ve her birinin stereomerkezini kama-kesikli kama gösterimini (Altbölüm 1.17E) kullanarak gösteriniz.

Problem 5.5

5.4 STEREOKİMYANIN TARİHİ KÖKENİ

1877'de o yılların en ünlü kimyacılarından biri olan Leibzif Üniversitesi'nden Hermann Kolbe şöyle yazıyordu:

Çok uzun olmayan bir zaman önce, Almanya'da kimya araştırmalarının kötüleştiğini, bunun nedenlerinden birinin de genel eğitimin ve iyi bir kimya eğitiminin eksikliği olduğunu ifade etmiştim..... Benim görüşlerim kendilerine abartılı gelenler varsa, onlar mümkünse lütfen, içi çocukça fantezi döküntüsü ile doldurulmuş bir belgeyi, Sayın van't Hoff'un "Uzayda Atomların Düzeni" adlı yakın zamanda yayınlanmış hikayesini okusun..... Öyle görülüyor ki, Utrecht Veteriner Koleji'nin bir çalışanı olan bu Dr. J. H. van't Hoff, gerçek bir kimyasal araştırmaya elini sürmemiş. Anlaşıyor ki o Veteriner Kolejinin ahırlarından aldığı cesur Pegasus'un sırtına binmeyi daha uygun bulmuş, Parnasus Dağı'na doğru cesur uçuşu sırasında, atomların uzayda nasıl düzenlendiğini görmüş ve şimdi gördüklerini insanlara ilan ediyor.

Meslek hayatının sonuna yaklaşmış olan Kolbe, 22 yaşında bir Alman bilimcisinin makalesine tepki gösteriyordu. 1874 eylülünde yayınlanan makalesinde van't Hoff, merkez bir karbon atomu etrafındaki dört atomun uzaysal düzeninin düzgün dörtyüzlü olduğunu öne sürmekteydi. Genç bir Fransız kimyacı olan J. A. Le Bel, Kasım 1874'teki bir yayınında, bağımsız olarak aynı fikri geliştirmişti. Yine de, Kolbe'nin yorumundan sonraki 10 yıl içinde, van't Hoff'un "çocukça fantazileri"ni kanıtlayan bol miktarda delil bulundu. Daha sonraki kariyerinde (1901'de), van't Hoff başka çalışmalarından dolayı kimyada ilk Nobel Ödülü kazanan kimse olarak ün kazandı.

van't Hoff ve Le Bel'in yayınları, birlikte, moleküllerin üç boyutlu yapılarını dikkate alan bir çalışma alanı olan *stereokimya*da önemli bir ihmale dikkat çekti. Altbölüm 5.15'te bahsedeceğimiz gibi, stereokimya, Louis Pasteur tarafından çok daha önceleri kurulmuştu.

Bizim bu bölümde daha önceden anlattığımız türde pek çok gözlem, van't Hoff ve Le Bel'i, karbon atomu başka dört atoma bağlı olduğu zaman, karbon atomlarının etrafındaki grupların uzaydaki yöneliminin düzgün dörtyüzlü olduğu sonucuna götürmüştü. van't Hoff ve Le Bel'e göre aşağıdaki bilgiler kullanılabilir.

1. CH_3X genel formülünde yalnızca bir bileşik bulunur.
2. CH_2X_2 veya CH_2XY formülünde yalnızca bir bileşik bulunur.
3. CHXYZ formülünde iki enantiyomerik bileşik bulunur.

Problem 5.6'yı inceleyerek van't Hoff ve Le Bell'in ileri sürdüğü kanıtlarla ilgili daha çok şey görebilirsiniz.

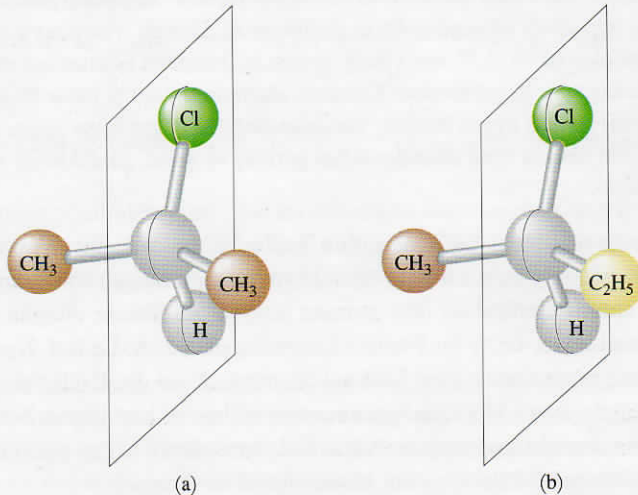
Problem 5.6

- Disüstitüe metanların örneklerinden CH_2Cl_2 ve CH_2BrCl 'yi göz önüne alarak yapacağınız incelemeden bu karbon bileşikleri için kare düzlem yapıların niçin mümkün olamayacağını gösteriniz. (a) Eğer karbon kare düzlem bir yapıya sahip olsaydı her birinde kaç tane izomer mümkün olurdu? (b) Karbon düzgün dörtyüzlü ise, her birinde kaç izomer mümkün olur? (c) ve (d) Şıkları için trisüstitüe bir metan örneği olarak CHBrClF yi göz önüne alınız. (c) Karbon, kare düzlem bir yapıya sahip olsaydı kaç tane izomer mümkün olurdu? (d) Karbon düzgün dörtyüzlü ise, CHBrClF için kaç kaç izomer mümkün olur?

5.5 KIRALLIK İÇİN DENEMELER: SİMETRİ DÜZLEMİ

Moleküler kiralliği anlamının kesin yolu, molekülün ve onun ayna görüntüsünün modellerini yapmak, daha sonra bunların çakışıp çakışmadığını kontrol etmektir. Eğer bu iki model çakışıyorlarsa onların temsil ettiği molekül akiraldir. Eğer modeller çakışmıyorsa, temsil ettikleri moleküller kiraldir. Şimdi anlattığımız şekilde, bu denemeyi, gerçek bir maddeye uygulayabileceğimiz gibi, üç boyutlu yapıları çizmek ve zihnimizde onları çakıştırmaya teşebbüs etmek suretiyle de uygulayabiliriz.

Şekil 5.8 (a) 2-Kloropropan bir simetri düzlemine sahiptir ve akiraldir. (b) 2-Klorobütan bir simetri düzlemine sahip değildir ve kiraldir.



Bununla birlikte, kiral molekülleri tanımada bizi destekleyecek başka yardımcıları da vardır: Biz bunlardan birinden daha önce bahsettik: **Bir tek düzgün dörtyüzlü stereomerkezin varlığı**. Diğer yardımcı, kesin simetri unsurlarının molekülde olmayışına dayalıdır. Örneğin, eğer molekül bir **simetri düzlemine** sahipse, molekül **kiral olmayacaktır**.

Bir **simetri düzlemi** (ayna düzlemi de denir) **molekülün her iki parçası birbirinin ayna görüntüsü olacak şekilde bir molekülü ikiye bölen hayali bir düzlem** olarak tanımlanır. Bu düzlem, atomların üzerinden, atomların arasından veya her ikisinden de geçebilir. Örneğin, 2-klorobütan böyle bir düzleme sahip değilken (Şekil 5.8d) 2-kloropropan bir simetri düzlemine sahiptir (Şekil 5.8a). **Bir simetri düzlemine sahip olan bütün moleküller akiraldir.**

Problem 5.1'de verilen nesnelerden simetri düzlemine sahip olan ve bu yüzden akiral olanlar hangileridir?

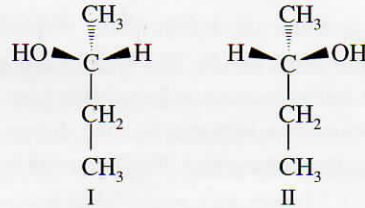
◀ **Problem 5.7**

Problem 5.4'teki akiral moleküllerin hepsinin üç boyutlu formüllerini yazınız ve bir simetri düzlemi tasarımı yapınız. (Bir simetri düzlemi tasarımı yapabilmek için molekülü uygun bir konformasyonda yazmalısınız. Bu tasarım, yalnızca oda sıcaklığında serbestçe dönebilen birli bağlara ve birli bağlarla birleşmiş gruplara sahip olduklarından bu moleküllerin hepsi için uygundur. Bu konuyu Altbölüm 5.11'de daha ayrıntılı olarak tartışacağız.)

◀ **Problem 5.8**

5.6 ENANTİYOMERLERİN ADLANDIRILMASI: (R-S) SİSTEMİ

2-Bütanolün iki enantiyomeri aşağıda verilmiştir.



Yalnızca bu ana kadar öğrendiğimiz IUPAC adlandırma sistemini kullanarak isimlendirme yapacak olursak iki enantiyomer aynı ada sahip olacaktır: 2-bütanol (veya sek-bütül alkol) (Altölüm 4.3F). Bu istenmeyen bir durumdur, çünkü *her bileşik kendine ait farklı bir ada sahip olmalıdır*. Ayrıca, bir bileşiğe verilen isim, adlandırma kurallarını bilen bir kimyacının, yalnızca isminden o bileşiğin yapısını yazmasına izin vermelidir. Verilen 2-bütanol adıyla, bir kimyacı ya **I** yapısını ya da **II** yapısını yazabilir.

Üç kimyacı, R. S. Cahn (İngiltere), C. K. Ingold (İngiltere) ve V. Prelog (İsviçre), bir adlandırma sistemi tasarladılar. Bu sistem IUPAC sistemine eklendiğinde bu problemlerin her ikisini de çözüyordu. (R-S) Sistemi veya Cahn-Ingold-Prelog sistemi olarak adlandırılan bu sistem, şimdi yaygın olarak kullanılmakta ve IUPAC kurallarının bir parçasını oluşturmaktadır.

Bu sisteme göre 2-bütanolün bir enantiyomeri (R)-2-bütanol, diğeri (S)-2-bütanol olarak tasarlanmalıdır. [(R) ve (S) sırasıyla, sağ ve sol anlamına gelen Latince *rectus* ve *sinister* kelimelerinden gelir.] Bu moleküllerin C-2'de zıt **konfigürasyonlara** sahip olduğu söylenir.

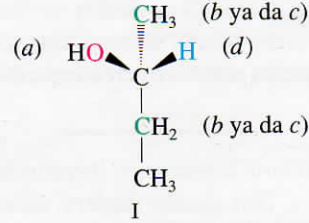


Kiral karbon atomlarının konfigürasyonlarını belirtmek için sıra kuralını geliştiren Cahn (soldan), Ingold ve Prelog 1966'da bir toplantıda görülüyor.

(*R*) ve (*S*) konfigürasyonları aşağıdaki yönteme uyularak belirlenir.

1. Stereomerkeze bağlı dört gruptan her biri **öncelik** veya **tercih sırasına** göre *a*, *b*, *c*, *d* olarak işaretlenir. İlk olarak stereomerkeze doğrudan bağlı atomun **atom numarasına** dayalı olarak öncelik tayin edilir. En küçük atom numaralı gruba en düşük öncelik (*d*) verilir; sonraki biraz daha büyük atom numaralı gruba sonraki daha yüksek öncelik (*c*) verilir ve böyle devam edilir. (İzotoplar olması halinde en büyük atom kütlelerine sahip izotop daha büyük önceliklidir.)

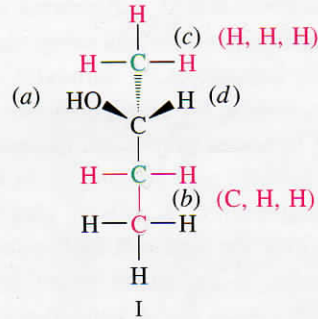
Bu kuralın uygulanmasını 2-bütanolün **I** enantiyomeri üzerinde gösterebiliriz.



Oksijen, stereomerkeze bağlı dört atomun en yüksek atom numaralı olanıdır ve en yüksek önceliği belirten *a* ile işaretlenir. Hidrojen en düşük atom numarasına sahiptir ve en düşük önceliği belirten *d* ile işaretlenir. Bu yaklaşımla metil grubu veya etil grubunun önceliği belirlenemez, çünkü her iki grupta da stereomerkeze doğrudan bağlı olan atom karbon atomudur.

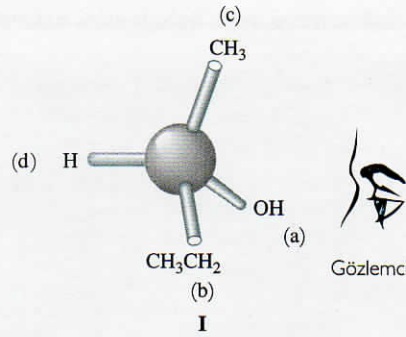
2. Stereomerkeze doğrudan bağlı olan atomlar için atom numaraları temeline göre bir öncelik belirlenemediğinde, önceliği belirlenemeyen grupların sonraki atom setleri araştırılır. Bu işlem bir karara varıncaya kadar sürdürülür. *Farkın bulunduğu ilk noktada önceliği belirleriz.**

Enantiyomer **I**'in metil grubunu incelediğimizde, sonraki atom setinin üç hidrojen atomundan meydana geldiğini görürüz (**H, H, H**). **I**'in etil grubunda ise sonraki atom seti bir karbon atomu ve iki hidrojen atomundan oluşmuştur (**C, H, H**). Karbon, hidrojenlerden daha büyük atom numarasına sahiptir, bundan dolayı da etil grubunu daha yüksek öncelikte, *b* ile, metil grubunu ise daha düşük öncelikte, *c* ile belirteceğiz. (**C, H, H**) > (**H, H, H**).



3. Şimdi, en düşük önceliğe sahip olan grup bizden en uzak olacak şekilde, formülü (veya modeli) döndüreceğiz.

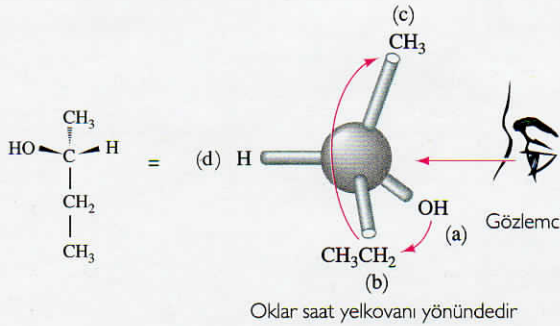
* Dallanmış bir zincir için bu kurallar, bizim daha yüksek öncelikli atomlara sahip zinciri takip etmemizi gerektirir.



Daha sonra *a*'dan *b*'ye ondan da *c*'ye giden yolu izleyeceğiz. Eğer biz bunu yaparken parmağımızın (veya kalemin) yönü *saat yelkovanı yönü* ise bu enantiyomer (*R*) olarak belirtilir. Eğer yön, *saat yelkovanı yönünün tersi* ise, enantiyomer (*S*) olarak belirtilir. Bu esaslara göre 2-bütanol enantiyomerlerinden **I**, (*R*)-2-bütanoldür.



Öğretici için: (*R-S*)
Adlandırma Örneği



Bromokloroflorometanların enantiyomerik şekillerini yazınız ve her bir enantiyomeri doğru olarak (*R*) veya (*S*) gösterimi ile belirtiniz.

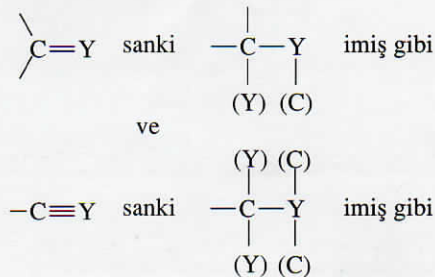
◀ **Problem 5.9**

Problem 5.4'e cevap olarak verilen her bir enantiyomer çifti için (*R*) ve (*S*) gösterimlerini belirtiniz.

◀ **Problem 5.10**

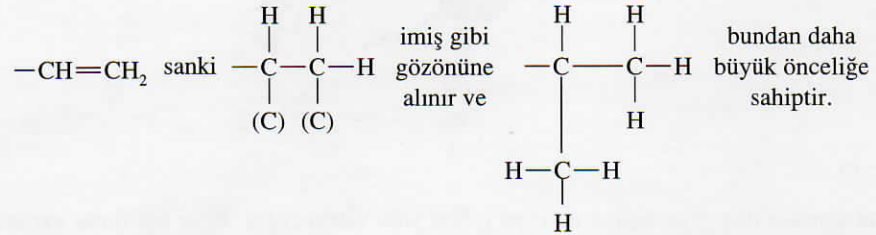
Cahn-Ingold-Prelog sisteminin ilk üç kuralı bize birli bağlar içeren pek çok bileşiğin *R* ve *S* gösterimini yapma imkanı sağlar. Çoklu bağlar içeren bileşikler içinse başka bir kural geçerlidir.

4. İkili veya üçlü bağ içeren gruplarda öncelik, her iki atom da ikişer veya üçer kez tekrarlanıyormuş gibi belirlenir, yani, burada parantez içindeki semboller, çoklu bağın

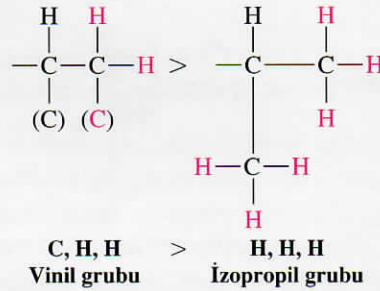


diğer ucundaki atomların ikileşmesini veya üçleşmesini belirtmektedir.

Bu yüzden, vinil grubu, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, izopropil grubundan, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, daha yüksek önceliklidir,



çünkü, ikinci atom kümesinde, vinil grubu (aşağıdaki yapıya bakınız) **C, H, H** içerirken izopropil grubunun her iki dalı **H, H, H**'den oluşmuştur. (İlk atom setinde her iki grup da aynıdır: **C, C, H**.)

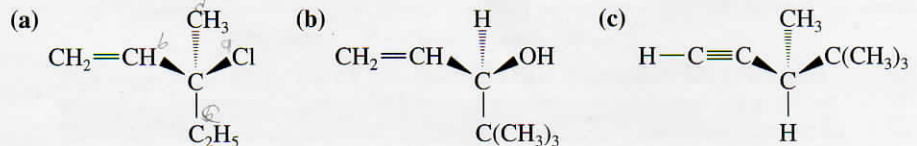


Daha karışık yapılar için başka kurallar vardır, fakat biz burada onların üzerinde durmayacağız*.

Problem 5.11 ➤ Aşağıdaki setlerin her birindeki süstitüentleri öncelik sırasına göre en yüksekten en düşüğe doğru sıralayınız:

- (a) $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{H}$
 (b) $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$
 (c) $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_3$
 (d) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{H}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$
 (e) $-\text{H}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$

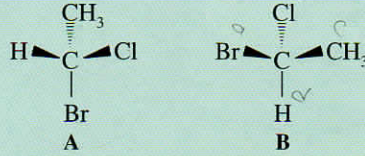
Problem 5.12 ➤ Aşağıdaki bileşiklerin herbirini (*R*) veya (*S*) gösterimleri ile belirtiniz.



* Daha ayrıntılı bilgi Chemical Abstracts Service / Index Guide'de bulunabilir.

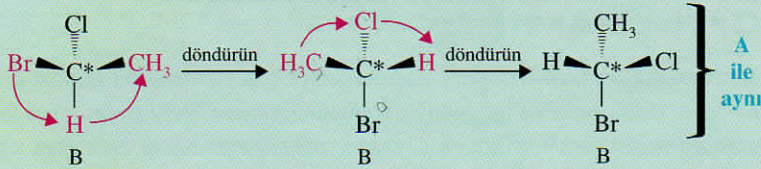
► Örnek Problem

Aşağıdaki yapı çiftini ele alınız ve bunların, enantiyomerleri mi yoksa aynı bileşiğin farklı yönelmelerdeki iki molekülünü mü gösterdiklerini söyleyiniz.

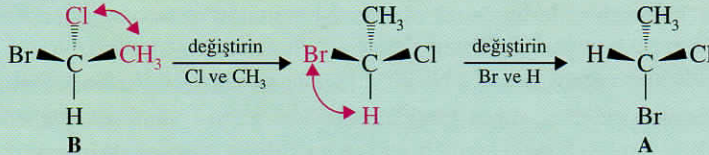


Cevap

Bu çeşit problemlere bir yaklaşım yolu bir yapıyı almak ve zihninizde onu bir gruptan tutmaktır. Sonra, en azından bir grup diğer yapıdakiyle aynı yerde oluncaya kadar, diğer grupları döndürün. (Bunu zihninizde kolaylıkla yapınca kadar, modellerle uygulama yapınız.) Buna benzer bir seri çevirmeyle yapıyı ya diğeri ile aynı oluncaya veya diğerinin ayna görüntüsünü elde edinceye kadar döndürmeyi sürdüreceksiniz. Örneğin, **B**'yi alın, klor atomunu tutun, sonra diğer gruplar brom aşağıda oluncaya kadar (**A**'da olduğu gibi) C^*-Cl bağının etrafında döndürün. Daha sonra bromu tutun ve diğer grupları C^*-Br bağının etrafında döndürün. Bu **B**'yi, **A** ile aynı yapacaktır.



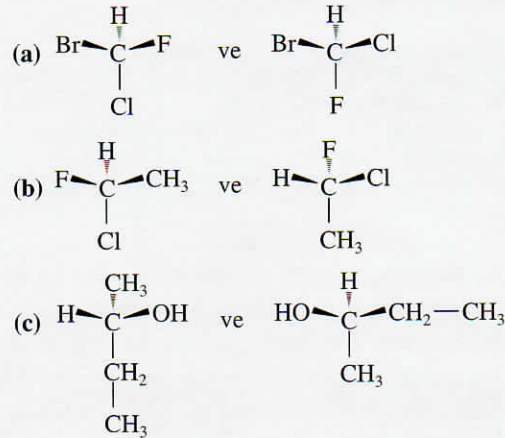
Diğer bir yaklaşım, stereomerkezdeki iki grubun yerini değiştirmenin o karbonun konfigürasyonunu ters çevirdiğini ve yalnızca bir stereomerkeze sahip bir yapıyı, enantiyomerine dönüştürdüğünü; ikinci bir yer değiştirmenin başlangıçtaki molekülü yeniden oluşturduğunu kabul etmektedir. Böylece **B**'yi **A**'ya dönüştürmek için kaç değişime gerek olduğunu kaydederek bu yöntemi uygulayız. Bu örnekte iki değişimin gerekli olduğu ve yine buradan **A** ile **B**'nin aynı olduğu sonucuna varırız.



Yararlı bir kontrol şekli de her bileşiği (R-S) gösterimi dahil olarak isimlendirmektir. İsimler aynıysa, o zaman yapılar da aynıdır. Bu örnekte her iki yapı (R)-1-bromo-1-kloroetandır.

Bir başka yöntem, elleri kiral bir şablon olarak kullanarak R ve S konfigürasyonlarını belirlemektir (Huheey, J. E. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 598-600). Stereomerkezdeki gruplar en düşükten en yüksek önceliğe doğru, sırasıyla bilek, başparmak, işaret parmağı ve orta parmakla ilişkilendirilir. Yüzük parmağı ve küçük parmak, el ayasında kapalı tutulur ve bakan kişinin, bilek uzakta olacak şekilde, elinin görüntüsü ile stereomerkez arasındaki ilişki incelenir. İlişki sol el ile ilgiliyse konfigürasyon S, sağ elle ilgiliyse konfigürasyon R'dir.

Problem 5.13 ➤ Her çiftteki iki yapının enantiyomerleri mi yoksa aynı bileşiğin farklı yönelmelerdeki iki molekülünü mü temsil ettiğini söyleyiniz.



5.7 ENANTIYOMERLERİN ÖZELLİKLERİ: OPTİKÇE AKTİFLİK

Enantiyomer moleküller birbirleriyle çakışmazlar ve biz yalnızca bu temele dayanarak enantiyomerlerin farklı moleküller olduğu sonucuna varırız. Peki onlar nasıl farklılaşıyorlar? Enantiyomerler farklı erime ve kaynama noktalarına sahip olan yapı izomerleri veya diastereomerlere mi benziyorlar? Bu sorunun cevabı, *hayır*. Enantiyomerler aynı erime ve kaynama noktalarına sahiptir. Enantiyomerler, farklı kırma indisine, yaygın çözücülerde farklı çözünürlüğe, farklı infrared spektrumlarına ve akiral reaktiflerle farklı tepkime hızlarına mı sahiptir? Bu soruların her birine verilecek cevap yine *hayır*dır.

Bu özelliklerin pek çoğu (örn. kaynama noktası, erime noktası, çözünürlükler) iki molekül arasında etkili olan moleküller arası kuvvetlerin büyüklüğüne bağlıdır (Altbölüm 2.14), ve birbirinin ayna görüntüsü olan moleküller için bu kuvvetler aynı olacaktır.

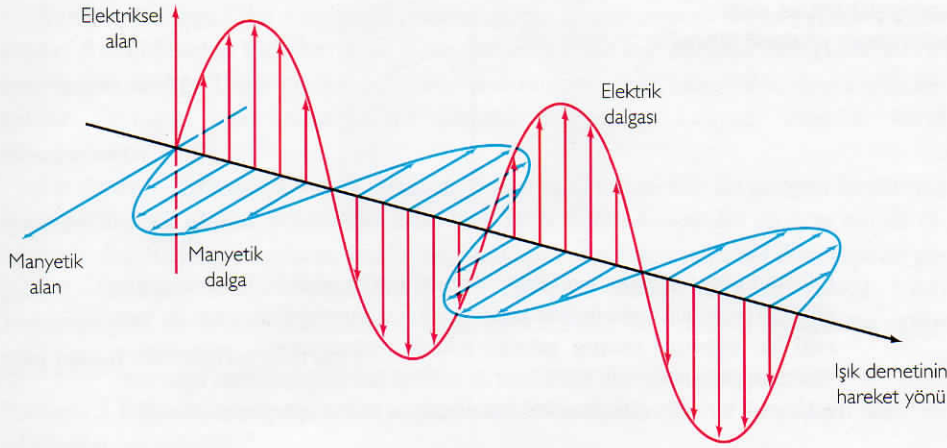
Çizelge 5.1'i incelersek, bir örnek olarak, 2-bütanolün enantiyomerleri için verilmiş bazı fiziksel özellikleri görebiliriz.

Enantiyomerler, yalnızca başka bir kiral madde ile etkileştiği zaman farklı davranış gösterirler. Enantiyomerler, diğer kiral moleküllere karşı—yani, tek bir enantiyomeri veya enantiyomerlerden birinin aşırısını içeren reaktiflere karşı—farklı tepkime hızı gösterirler. Enantiyomerler, tek bir enantiyomerden oluşan veya bir enantiyomerin aşırısını bulunduran çözücülerde de farklı çözünürlük gösterirler.

Enantiyomerlerin farklılığını gözleminin kolay bir yolu, *onların düzlem-polarize ışığa karşı olan davranışlarını* incelemektir. Düzlem-polarize ışığın bir demeti bir enan-

Çizelge 5.1 (R)- ve (S)-2-Bütanolün Fiziksel Özellikleri

| Fiziksel Özellik | (R)-2-Bütanol | (S)-2-Bütanol |
|---|---------------|---------------|
| Kaynama noktası (1 atm) | 99,5°C | 99,5°C |
| Yoğunluk (g mL ⁻¹ , 20°C'da) | 0,808 | 0,808 |
| Kırma indisi (20°C) | 1,397 | 1,397 |



Şekil 5.9 Bir adi ışık demetinin elektriksel ve manyetik alanlarının bir düzlem içinde salınımını. Burada gösterilen dalgalar, adi ışıktaki, mümkün olan bütün düzlemlerde bulunur.

tiyomer içerisinden geçirilirse polarizasyon düzlemi **döner**. Ayrıca, ayrı enantiyomerler düzlem-polarize ışık düzlemini eşit miktarlarda, *fakat farklı yönlerde çevirirler*. Enantiyomerlerin düzlem-polarize ışık üzerindeki etkilerinden dolayı, ayrı enantiyomerlere **optikçe aktif bileşikler** denir.

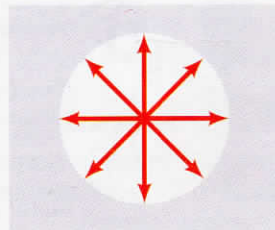
Enantiyomerlerin bu davranışlarını anlayabilmek için, önce düzlem-polarize ışığın yapısını anlamamız gerekir. Ayrıca, **polarimetre** denilen bir cihazın nasıl çalıştığını da anlamalıyız.

5.7A Düzlem-Polarize Işık

Işık elektromanyetik bir olgudur. Bir ışık demeti birbirine dik titreşim yapan iki alandan meydana gelir: titreşen elektriksel alan ve titreşen manyetik alan (Şekil 5.9).

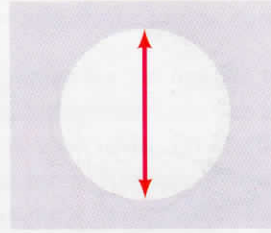
Eğer bir adi ışık demetini bir uçtan gözlemleyip içindeki elektriksel titreşimlerin olduğu düzlemleri görebilseydik, yayılma yönüne dik mümkün bütün düzlemlerde elektriksel alan titreşimlerinin oluştuğunu görecektik (Şekil 5.10). (Aynı şey manyetik alanlar için de geçerli olacaktı.)

Adi ışık bir polarlayıcıdan geçirildiğinde polarlayıcı, elektriksel alanla öylesine etkileşir ki, polarlayıcıdan çıkan ışığın elektriksel alanı (ve ona dik olan manyetik alan) yalnızca bir düzlemde titreşir. Bu tür ışık düzlem-polarize ışık olarak adlandırılır (Şekil 5.11).



Şekil 5.10 Adi ışığın elektriksel alan titreşimleri, yayılma yönüne dik mümkün bütün düzlemlerde olur.

Şekil 5.11 Düzlem-polarize ışığın elektriksel alan titreşim düzlemi. Bu örnekte polarlanma düzlemi dikeydir.

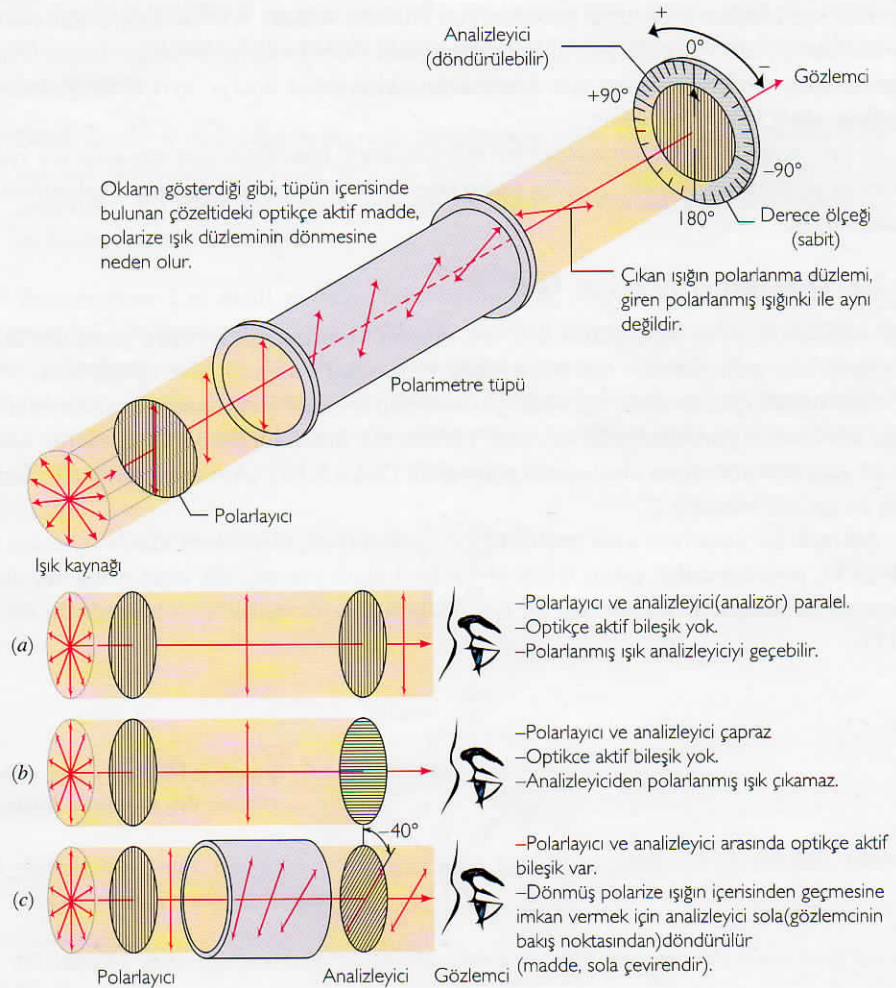


Polaroid güneş gözlüğü mercekleri de aynı etkiye sahiptir. Polaroid güneş gözlüğüyle bunun doğruluğunu kendi kendinize kanıtlayabilirsiniz. İki merceği biri diğerinin üzerine gelecek şekilde yerleştirirseniz, polarizasyon eksenleri çakışacak, ışık her ikisini de normal olarak geçecektir. Eğer merceklerden biri diğerine göre 90° döndürülürse hiçbir ışık geçmeyecektir.

5.7B Polarimetre

Düzlem-polarize ışığın optikçe aktif bileşikler üzerindeki etkisini ölçmek için kullanılan ayağa polarimetre denir. Bir polarimetre taslağı Şekil 5.12'de görülmektedir. Bir

Şekil 5.12 Bir polarimetrenin temel parçaları ve optikçe çevrilmenin ölçülmesi (Holum, J. R. *Organic Chemistry: A Brief Course*; Wiley, New York, 1975, s. 316'dan alınmıştır.)



polarimetrenin iş gören temel parçaları şunlardır: (1) bir ışık kaynağı (genellikle sodyum lambası), (2) bir polarlayıcı, (3) optikçe aktif maddeyi (veya çözeltiyi) ışık demetinde tutmak için bir tüp, (4) bir analizleyici ve (5) polarlanmış ışık düzleminin kaç derece döndüğünü ölçmek için bir ölçek.

Bir polarimetrenin analizleyicisi (Şekil 5.12) herhangi bir polarlayıcıdan başka bir şey değildir. Eğer polarimetrenin tüpü boşsa veya optikçe *aktif olmayan* bir madde varsa, düzlem-polarize ışığın ve analizleyicinin eksenini, cihaz 0°'yi okuduğunda, tam olarak paralel olacak ve gözlemci, geçen ışığın maksimum miktarını algılayacaktır. Tam tersine, tüp optikçe aktif bir madde, örneğin bir enantiyomer çözeltisi içeriyorsa, tüpten geçerken ışığın polarlanma düzlemi dönecektir. Işığın maksimum parlaklığını ortaya çıkarmak için gözlemci ya saat yelkovanı yönünde, ya da saat yelkovanı yönüne ters olarak analizleyici eksenini çevirmek zorunda kalacaktır. Eğer analizleyici saat yelkovanı yönünde çevrilirse, çevrilme α (derece cinsinden ölçülmüş), artı (+) olarak söylenir. Eğer çevrilme saat yelkovanı yönünün tersi ise, çevrilme negatif (–) olarak söylenir. Düzlem-polarize ışığı saat yelkovanı yönünde çeviren maddelere **dekstrotatori** ve saat yelkovanı yönünün tersi yönünde çeviren maddelere de **levorotatori** denir (Latince'de: *dexter*, sağ ve *laevus*, sol).

5.7C Özgül Çevirme

Bir enantiyomer çözeltisi içinden ışık geçerken, polarlanma düzleminin çevrilme derecesi, karşılaştığı kiral moleküllerin sayısına bağlıdır. Elbette bu da tüpün uzunluğu ve enantiyomerin derişimine bağlıdır. Ölçülen çevrilmeleri, standart temele dayalı olarak vermek için kimyacılar, **özüml çevirme**, $[\alpha]$, denilen ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanan bir nicelik kullanırlar.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

Burada $[\alpha]$ = özgül çevirme

α = gözlenen çevirme

c = g/mL cinsinden derişim (veya saf çözücüler için g mL⁻¹ olarak yoğunluk

l = desimetre cinsinden tüpün uzunluğu (1 dm = 10 cm)

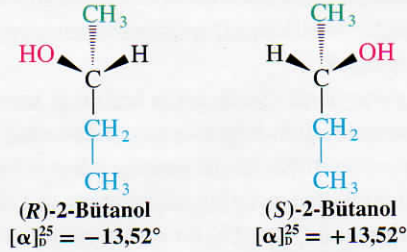
Özgül çevirme ayrıca, sıcaklığa ve kullanılan ışığın dalga boyuna da bağlıdır. Özgül çevirmeler bu değerler de dahil edilerek verilir. Bir özgül çevirme aşağıdaki gibi verilebilir:

$$[\alpha]_D^{25} = + 3,12^\circ$$

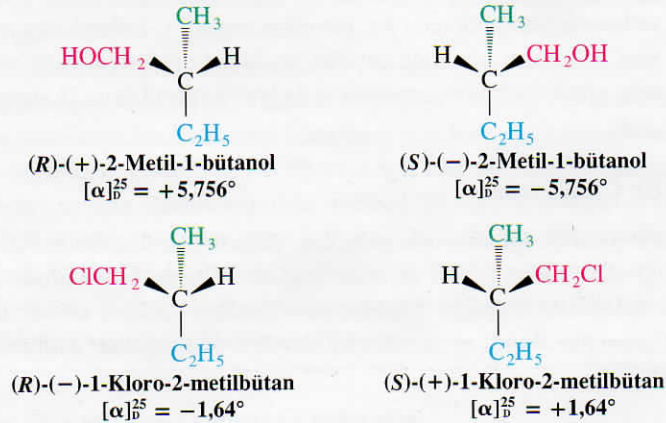
Bu, sodyum lâmbasının D çizgisinin ($\lambda = 589,6$ nm) ışık kaynağı olarak kullanıldığı, sıcaklığın 25°C'da tutulduğu, numunenin 1 g mL⁻¹ derişimde optikçe aktif bileşik içerdiği, tüpün 1 dm olduğu ve saat yelkovanı yönünde 3,12°'lik bir çevrilme meydana geldiği anlamlarına gelir.*

* Çözeltiler ölçüldüğünde çevrilmenin büyüklüğü çözücüye bağlıdır. Kimya literatüründe dönmeler belirtilirken çözücünün de belirtilmesinin nedeni budur.

(*R*)-2-Bütanol ve (*S*)-2-bütanolün özgül çevirmeleri aşağıda verilmiştir.



Düzlem-polarize ışığın çevrilme yönü, genellikle, optikçe aktif bileşiklerin adlarına eklenir. Aşağıdaki iki enantiyomer seti bunun nasıl yapıldığını gösteriyor.



Yukarıdaki iki enantiyomer seti önemli bir kuralı da açıklıyor: *Enantiyomer konfigürasyonlarıyla onların düzlem-polarize ışığı çevirme yönleri [(+)veya (-)] arasında belirgin bir ilişki yoktur.*

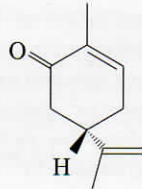
(*R*)-(+)-2-Metil-1-bütanol ile (*R*)-(-)-1-kloro-2-metilbütan aynı konfigürasyona sahiptir, yani, onlar atomlarının uzayda genel düzenlenişi yönünden aynıdır. Bununla beraber, düzlem-polarize ışık düzleminin çevrilme yönü üzerinde zıt etkiye sahiptirler.



Konfigürasyon yönünden aynı olan bu bileşikler ikinci önemli bir kuralı açıklıyor: (*R*) ve (*S*) tanımlarıyla düzlem-polarize ışığın dönme yönü arasında zorunlu bir ilişki yoktur. (*R*)-2-metil-1-bütanol sağa çevirirken (+), (*R*)-1-kloro-2-metilbütan sola çevirmektedir (-).

Bir çok farklı dalga boylarında optik çevirme ölçümlerine dayanan ve optik çevirme dağılımı denilen bir yöntem, kiral moleküllerin konfigürasyonlarıyla ilişkilendirmek amacıyla kullanılmaktadır. Bununla beraber optik çevirme dağılımı tekniğinin tartışılması bu kitabın kapsamı dışındadır.

Aşağıda (+)-karvonun konfigürasyonu görülüyor. (+)-Karvon, kimyon tohumu yağının ana bileşenidir ve yağın karakteristik kokusundan sorumludur. Onun enantiyomeri olan (-)-karvon, nane yağının ana bileşenidir ve bunun karakteristik kokusunu verir. Karvon enantiyomerlerinin aynı şekilde kokmaması gerçeği bu bileşikler algılayan burundaki algılayıcı kısımların kiral olduğunu, uygun bir enantiyomerin kendine özgü bir kısma uyacağını düşündürür (tıpkı bir elin, tam uygun şekilde yerleşmesi için doğru kiralliğe sahip bir eldivene ihtiyaç duyması gibi). (+)-ve (-)-Karvonların *R* ve *S* tanımlamalarını yapınız.



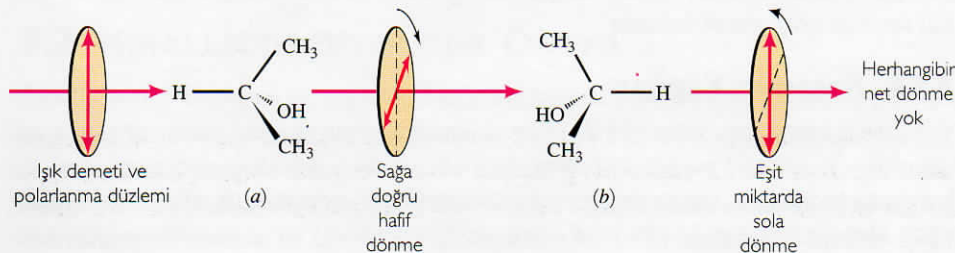
(+)-Karvon

Problem 5.14

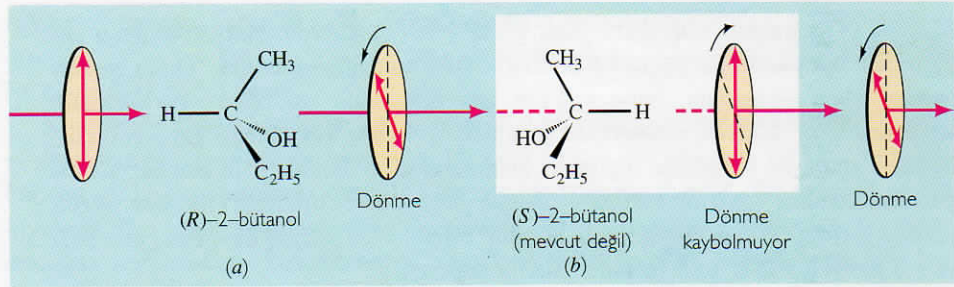
5.8 OPTİKÇE AKTİFLİĞİN KAYNAĞI

Ayrı enantiyomerler için gözlenen optikçe aktifliğin kaynağına ilişkin tam ve kısa bir açıklama yapmak mümkün değildir. Yine de, *akiral* moleküllerin bir çözeltisi içinden düzlem-polarize ışık demeti geçtiğinde meydana gelen şeylerle, *kiral* moleküllerin bir çözeltisi içinden düzlem-polarize ışık demetinin geçmesiyle meydana gelenlerin karşılaştırılması sonucu bu olgunun kaynakları anlaşılabilir.

Ayrı ayrı bütün moleküller, ister kiral ister akiral olsun, teorik olarak düzlem-polarize ışık düzlemini hafif olarak çevirebilir. Tek bir molekül tarafından oluşturulacak dönmenin yönü ve büyüklüğü, kısmen, ışık demetiyle tam karşılaştığı andaki yönelişine bağlıdır. Elbette, bir çözelti içerisinde, ışık demetinin yolunda milyarlarca molekül vardır ve herhangi bir anda bu moleküller mümkün olan bütün yöneltelerde bulunurlar. Örneğin, düzlem-polarize ışık demeti akiral bir bileşik olan 2-propanol çözeltisinden geçerse, Şekil 5.13'te görüldüğü gibi en azından doğru yönlenmiş iki moleküle rastlayacaktır (Şekil 5.13). İlk rastlantının etkisiyle polarizasyon düzlemi çok hafif olarak sağa doğru dönebilir. Bununla birlikte, ışık demeti çözeltiden çıkmadan önce, birincinin tam olarak ayna görüntüsü şeklinde yönlenmiş olan en azından bir 2-propanol molekülüne daha rastlayacaktır. Bu ikinci rastlantının etkisi, düzlemi eşit ve zıt yönde bir çev-



Şekil 5.13 Düzlem-polarize ışığın bir demetinin (a) yönlenmesindeki bir 2-propanol molekülü (akiral bir molekül) ile ve daha sonra birincinin ayna görüntüsü yönelişindeki (b) ikinci bir molekülle karşılaşması. Işık demeti, bu iki karşılaşmadan polarizasyon düzleminin net bir dönmesi olmaksızın ayrılır.



Şekil 5.14 (a) Düzlem-polarize ışık demeti belirli bir yönelişe sahip (R)-2-bütanolle (kiral bir molekül) karşılaşır. Bu karşılaşma polarlanma düzleminde hafif bir dönme oluşturur. (b) Bu dönmenin tam olarak kaybolması için tam ayna görüntüsü olarak yönelen ikinci bir moleküle gerek var. Dönme kaybolmuyor, çünkü ilk karşılaşmanın ayna görüntüsü olarak yönelebilecek tek molekül (S)-2-bütanoldur ve o da ortamda yoktur. Sonuç olarak polarlanma düzleminde net bir dönme meydana gelir.

rilmeğe uğratacaktır: böylece ilk dönme tam olarak ortadan kalkacaktır. Bu yüzden ışık demeti net olarak hiçbir dönmeye uğramayacaktır.

Şekil 5.13'te görülen iki rastlantı için henüz tanımladıklarımız, 2-propanol molekülleriyle ışık demetinin mümkün olan bütün karşılaşmaları için de ifade edilebilir. Çok sayıda molekül var olduğundan, *belirli yönelmedeki bir moleküle olan her bir karşılaşma için, ayna görüntüsü yönelimindeki bir başka moleküle olan bir karşılaşmanın da olacağı* istatistiki olarak kesindir. Bütün bu karşılaşmaların sonucunda, ayrı ayrı bütün moleküller tarafından meydana getirilen dönmeler iptal olur ve 2-propanol, **optikçe aktif olmayan** bir molekül olarak ortaya çıkar.

O zaman, kiral bir bileşiğin tek enantiyomerine sahip bir çözelti içerisinde düzlem polarize ışık geçtiğinde durum ne olur? Saf (R)-2-bütanol çözeltisi içerisinde düzlem-polarize ışık geçtiğinde neler olacağını dikkate alarak bu soruyu cevaplayabiliriz. Şekil 5.14, düzlem polarize ışık demetinin (R)-2-bütanolün bir molekülüyle mümkün karşılaşmalarından birini gösteriyor.

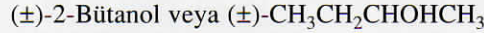
Düzlem polarize ışık demeti (R)-2-bütanol çözeltisinden geçtiğinde, (R)-2-bütanol molekülünün *verilen herhangi bir yöneliminin tam ayna görüntüsü olarak yönlenebilecek bir başka molekül yoktur*. Bu yönelmeyi yapabilecek moleküller yalnızca (S)-2-bütanol molekülleridir ve onlar da ortamda yoktur. Rastgele yönelmiş (R)-2-bütanolle ışık demetinin karşılaşmalarının tamamı tarafından oluşturulacak dönmelerin hiç biri tam olarak iptal olmaz ve sonuçta polarlanma düzleminde net bir dönme gözlenir. (R)-2-Bütanol *optikçe aktif* olarak bulunur.

5.8A Rasemik Yapılar

Biz ışık demetini, (R)-2-bütanol ve (S)-2-bütanolü eşit miktarda içeren bir çözelti içerisinde geçirseydik, tek başına (R)-2-bütanol moleküllerinden oluşmuş çözelti için gözlediğimiz polarlanma düzlemindeki net dönmeyi gözleyemeyecektik. Bu ikinci örnekte, (S)-2-bütanol molekülleri (R)-2-bütanolünkü ile eşit sayıda bulunacak, bir enantiyomerin mümkün olan her yönelimi için, diğer bir enantiyomer molekülü, ayna görüntüsü yöneliminde olacaktır. Bütün dönmeler tam olarak iptal olacak, enantiyomerlerin eşit karışımını içeren bu çözelti *optikçe aktif olmayacaktır*.

İki enantiyomeri eşit derişimde içeren bir çözelti, **rasemik yapı** (rasemat veya **rasemik karışım**) olarak adlandırılır. Bir rasemik yapı, düzlem-polarize ışığı çevirmez;

genellikle (\pm) işaretiyle gösterilir. (*R*)-(-)-2-Bütanol ve (*S*)-(+)-2-bütanolün rasemik şekli aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



5.8B Rasemik Yapılar ve Enantiyomerik Fazlalık

Yalnızca bir tek enantiyomer içeren optikçe aktif madde örneği, **enantiyomerik olarak saf** veya %100 **enantiyomerik fazlalığa** sahip olarak adlandırılır. (*S*)-(+)-2-Bütanolün enantiyomerik olarak saf bir örneği + 13,52°'lik özgül çevirme ($[\alpha]_D^{25} = + 13,52^\circ$) gösterir. Diğer taraftan, eşmolar miktardan daha az (*R*)-(-)-2-bütanol içeren bir (*S*)-(+)-2-bütanol örneği, + 13,52°'den küçük, fakat 0°'den daha büyük bir özgül çevirme gösterecektir. Böyle örneklerin %100'den daha az **enantiyomerik fazlalığa** sahip olduğu söylenir. **Enantiyomerik fazlalık (ef)** (İng. ee) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\% \text{ Enantiyomerik fazlalık} = \frac{\text{bir enantiyomerin mol sayısı} - \text{diğer enantiyomerin mol sayısı}}{\text{iki enantiyomerin toplam mol sayısı}} \times 100$$

Enantiyomerik fazlalık optik çevirmeden hesaplanabilir:

$$\% \text{ Enantiyomerik fazlalık}^* = \frac{\text{gözlenen özgül çevirme}}{\text{saf enantiyomerin özgül çevirmesi}} \times 100$$

Örneğin, 2-bütanol enantiyomerlerinin bir karışımının + 6,76°'lik özgül çevirme gösterdiğini varsayalım. Bu durumda (*S*)-(+)-2-bütanolün enantiyomerik fazlalığının %50 olduğunu söyleyebiliriz.

$$\% \text{ Enantiyomerik fazlalık} = \frac{+6,76^\circ}{+13,52^\circ} \times 100$$

Bu karışımın enantiyomerik fazlalığının %50 olduğunu söylediğimizde, bu fazla olarak bulunan (+) enantiyomerin, bu karışımın %50'sini oluşturduğu, diğer %50'sinin de rasemik şekilde olduğu anlamına gelir. %50'sinin rasemik olmasından dolayı, bunlar birbirinin optik çevirmesini yok eder ve yalnızca (+) enantiyomerden oluşan karışımın %50'lik kısmı gözlenen optik çevirmeye katkıda bulunur. Bu yüzden, gözlenen çevirme, karışımın yalnızca (+) enantiyomerden oluşması durumunda beklenen dönmenin %50'si, yani yarısıdır.

► Örnek Problem

Yukarıda bahsedilen karışımın gerçek stereoizomerik bileşimi nedir?

Cevap

Toplam karışımın %50'sini, iki enantiyomerin eşit miktarda bulunduğu rasemik şekil oluşturuyor. Bu nedenle, bu %50'nin yarısı (%25) (-)enantiyomer ve diğer yarısı (%25) (+) enantiyomerdir. Karışımın diğer %50'si de enantiyomerik fazlalığa neden olan (+) enantiyomerdir. Sonuç olarak karışım %75 (+) enantiyomer ve %25 (-) enantiyomer içerir.

* Bu hesaplama yalnızca tek bir enantiyomere veya enantiyomerlerin karışımına uygulanabilir. Karışımında başka bileşiklerin olması durumunda uygulanmamalıdır.

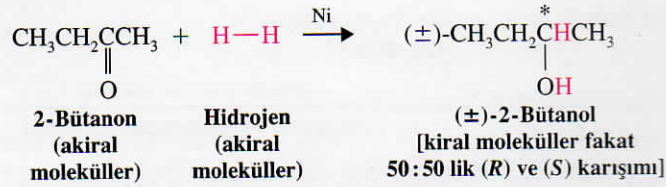
Problem 5.15 ➤ Bir 2-metil-1-bütanol numunesi (bkz. Altbölüm 5.7C) + 1,151°'lik bir özgül çevirmeye, $[\alpha]_D^{25}$, sahiptir. (a) Bu numunenin % enantiyomerik fazlalığı nedir? (b) Hangi enantiyomer fazla olarak bulunur? (R) mi, yoksa (S) mi?

5.9 KIRAL MOLEKÜLLERİN SENTEZLERİ

5.9A Rasemik Yapılar

Çoğu zaman, organik kimya laboratuvarında çalışma sırasında, molekülleri kiral olmayan reaktanlarla gerçekleştirilen tepkimeler molekülleri kiral olan ürünlerin oluşumuyla sonuçlanır. Herhangi bir kiral etkinin (çözücünden veya bir katalizörden gelen) olmaması durumunda, böyle bir tepkimenin sonucu, bir rasemik yapının oluşumudur. Başka bir deyişle, ürünün kiral molekülleri enantiyomerlerin 50:50'lik bir karışımı olarak elde edilir.

2-Bütanonun nikel-katalizli hidrojenlenmesiyle 2-bütanolün sentezi buna bir örnektir. Bu tepkimede hidrojen molekülü; çoğu zaman, karbon-karbon ikili bağına katıldığı yolla karbon oksijen ikili bağına katılır (Altbölüm 4.18A).



Bu reaktant moleküllerinin hiçbirisi (ne 2-bütanon ne de hidrojen) kiral değildir. Ürünün molekülleri (2-bütanol) ise kiraldir. Bununla birlikte, iki enantiyomerin, (R)-(-)-2-bütanol ve (S)-(+)-2-bütanolün eşit miktarda elde edilmesi nedeniyle, ürün rasemik bir yapıda elde edilir.

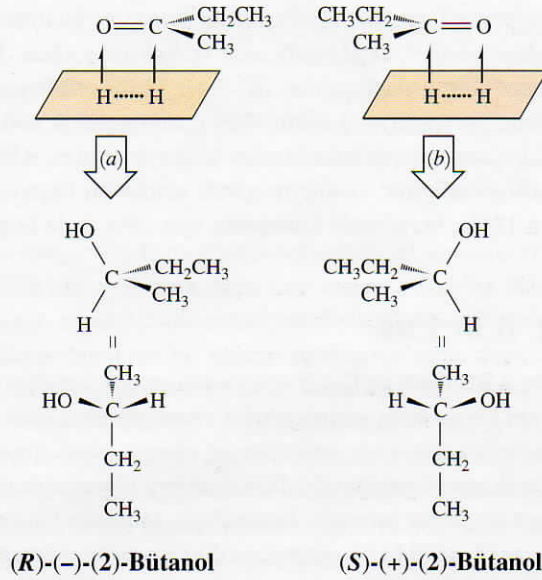
Buna benzer tepkimeler, optikçe aktif bir çözücü veya aşağıda göreceğimiz herhangi bir enzim gibi bir kiral etkinin varlığında gerçekleştirilirse böyle bir sonuçla karşılaşmayacaktır. Bu tepkimede kullanılan nikel katalizör kiral bir etki göstermez.

Şekil 5.15, 2-bütanolün niçin rasemik bir yapıda elde edildiğini gösteriyor. Nikel katalizörün yüzeyinde adsorbe olmuş (tutulmuş) olan hidrojen, 2-bütanolün her iki yüzüne de eşit kolaylıkla katılır. Bir yüzde oluşan tepkime bir enantiyomeri; diğer yüzde oluşan tepkime diğer enantiyomeri oluşturur ve iki tepkime de aynı hızda gerçekleşir.

5.9B Enantiyoseçimli Sentezler

Bir tepkime, bir enantiyomeri, onun ayna görüntüsünden daha fazla oluşturacak şekilde enantiyomer oluşumuna yol açarsa, bu tepkimeye **enantiyoseçimli** denir. Bir tepkimenin enantiyoseçimli olabilmesi için kiral bir reaktif, çözücü veya katalizör, tepkime üzerinde etkili olmalıdır.

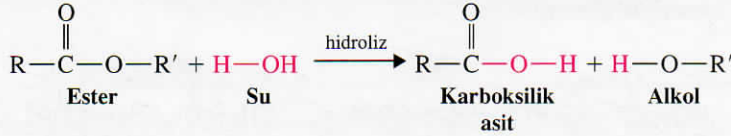
Pek çok tepkimenin enantiyoseçimli olduğu doğada, kiral etki, **enzim** olarak adlandırılan protein moleküllerinden ileri gelir. Enzimler olağanüstü etkiye sahip biyolojik katalizörlerdir. Enzimler, yalnızca diğer yollarla yapılan tepkimeleri çok hızlı gerçekleştirmekle kalmazlar, aynı zamanda tepkime üzerinde etkileyici *kiral bir etki* de oluştururlar. Enzimler, bunu, kiral olmaları ve tepkimenin gerçekleşmesi sırasında reaktant moleküllerinin geçici olarak bağlandıkları aktif bölgeye sahip olmaları nedeniyle yapar-



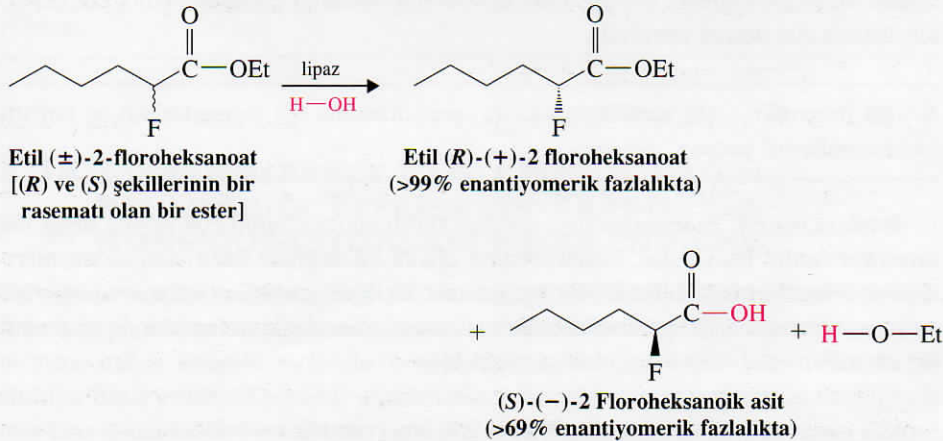
Şekil 5.15 Bir nikel katalizör varlığında 2-bütanolün hidrojenle tepkimesi: (a) Yoluyla olan tepkimenin hızı (b) yoluyla olana eşittir. (R)-(-)-2-Bütanol ve (S)-(+)-2-bütanol eşit miktarlarda, bir rasemat olarak oluşurlar.

lar. Enzimin aktif bölgesi kiraldır ve kiral reaktant enantiyomerlerinden yalnızca bir tanesi bu bölgeye tam olarak uyar ve tepkimeye girebilir.

Organik kimyacıların enantiyoseçimli tepkimeler gerçekleştirmek için, özelliklerinden yararlandığı pek çok enzim, organik kimya laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan enzimlerden biri **lipaz** diye adlandırılan enzimdir. Lipaz, esterlerin (Alt bölüm 2.11C) bir molekül suyla tepkimeye girerek bir karboksilik asit ve bir alkolle dönüştüğü ve **hidroliz** olarak adlandırılan bir tepkimeyi katalizler. (Bu, esterlerin sentezlendiği bir tepkimenin tersidir.)



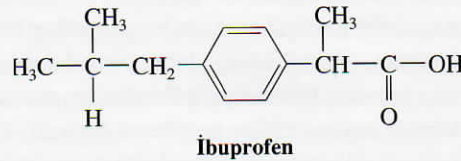
Kelime olarak *su tarafından yarıлма* anlamına gelen hidroliz, enzim kullanımı içermeyen pek çok yolla da laboratuvarlarda gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, lipaz enziminin kullanımıyla yapılan hidroliz, neredeyse saf enantiyomerlerin elde edilmesine imkan sağlar. Aşağıdaki hidroliz, lipaz kullanımına güzel bir örnektir.



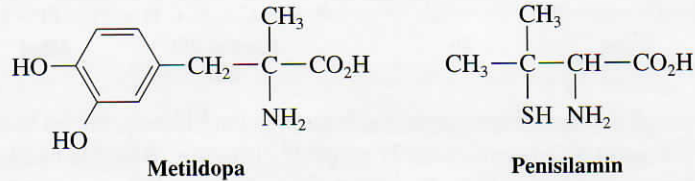
Bu esterin (*R*) enantiyomeri enzimin aktif tarafına uymaz ve bu nedenle etkilenmez. Esterin yalnızca (*S*) enantiyomeri, aktif tarafa uyar ve hidrolize uğrar. Bundan dolayı, tepkime tamamlandıktan sonra, değişmemiş (*R*)-ester, %99 enantiyomerik saflıkta elde edilebilir. Bu yöntem, ayrıca (*S*)-(–) asitin %69 enantiyomerik saflıkta üretilmesi için de yararlıdır. Dehidrojenaz olarak adlandırılan başka enzimler, Altbölüm 5.9A'dakine benzer karbonil indirgemelerinin enantiyoseçimli olanlarını başarmak amacıyla kullanılmaktadır. Bölüm 12'de, bu konuda konuşmak için daha fazla bilgiye sahip olacağız.

5.10 KIRAL İLAÇLAR

İlaç endüstrisinin ve ABD Gıda ve İlaç Yönetiminin en çok ilgi duyduğu konulardan biri kiral ilaçların, yani bir rasemat yerine tek bir enantiyomer içeren ilaçların, üretim ve satışlarıdır.* Bazı ilaçlar, yalnızca bir enantiyomer etkin madde olmasına rağmen yıllardan beri rasemat olarak pazarlanmaktadır. İltihap giderici bir madde olan **ibuprofen** (Advil, Motrin, Nuprin) böyle bir örnektir. İbuprofenin yalnızca (*S*) izomeri etkindir. (*R*) izomeri vücutta yavaş bir şekilde (*S*) izomerine dönüşmesine rağmen iltihap önleyici bir etkiye sahip değildir; yalnızca (*S*) izomerlerinden oluşmuş bir ilaç rasemata göre çok daha hızlı bir etki gösterir.



Yüksek tansiyona karşı kullanılan bir ilaç olan **metildopa** (Aldomet) da bu etkisini yalnızca (*S*) izomeriyle gösterir.



Ve, penisilaminin (*S*) izomeri primer kronik eklem iltihapları için etkili tedavi edici bir madde olmasına rağmen, bileşiğin (*R*) izomerinin herhangi bir tedavi edici etkisi yoktur, üstelik son derece zehirlidir.

Problem 5.16 ➤ (a) İbuprofen, (b) metildopa ve (c) penisilaminin (*S*) izomerlerinin üç boyutlu formüllerini yazınız.

Bunlara benzer, enantiyomerleri oldukça farklı etkilere sahip çok sayıda diğer ilaç örnekleri vardır. Bu yüzden, enantiyomerik olarak saf ilaçların hazırlanması, enantiyoseçimli sentezleri (Altbölüm 5.9B) ve rasemik ilaçların ayırımını (saf enantiyomerlere ayırma, Altbölüm 5.15) günümüz araştırmalarının etkin alanlarından biri yapan önemli bir etkindir.

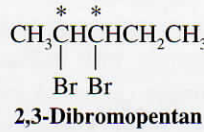
* Örnek olarak "Counting on Chiral Drugs", *Chem. Eng. News* **1998**, 76, 83–104'e bakınız.

Doğal Olmayan Protein Enantiyomerleri

Bazı proteinlerin doğada olmayan enantiyomerlerini plânlayarak sentezleyen kimyacılar vardır. Bu proteinler, doğal L-amino asitlerin enantiyomerik şekilleri olan D-amino asitlerden yapıldıkları için "D-proteinler" olarak adlandırılırlar. D-Proteinler, doğal enzimlerin etkin tarafına uyacak uygun bir kirallığe sahip olmadıklarından proteolitik (protein sindiren) enzimler tarafından parçalanmaya karşı kısmen dayanıklıdır. Bununla birlikte, D-proteinlerin kanda daha uzun bir ömre sahip olmasından dolayı, bu durum, oldukça ilgi çekici imkanlar sağlar. Böylece bir D-proteinin verilen dozunun etkisi daha uzun süreli olacaktır. Bu teknoloji, günümüzde, ilacın etkisinin enzimin belirli bir ayna görüntüsü şekline bağlı olmadığı fakat bozunmasının, doğal olmayan ayna görüntüsü şeklinde bulunmak suretiyle daha yavaş olması istendiği protein ilaçlar için araştırılmaktadır. Zararlı süperoksit radikallerini (O_2^-) saf dışı eden bir enzim olan süperoksit dismutaz bunun bir örneğidir.

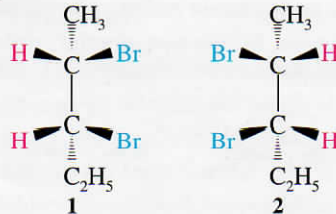
5.11 BİRDEN FAZLA STEREOMERKEZE SAHİP MOLEKÜLLER

Şimdiye kadar incelediğimiz kiral moleküllerin hepsi yalnızca bir stereo merkez içeriyordu. Organik moleküllerin çoğu, özellikle de biyolojik açıdan önemli olanlar, birden daha fazla stereo merkez içerirler. Örneğin kolesterol (Alt bölüm 23.4B) sekiz stereo merkeze sahiptir. (Onları işaretleyebilir misiniz?) Bununla birlikte, daha basit moleküllerle başlayabiliriz. Aşağıda görülen ve iki stereo merkeze sahip bir yapı olan 2,3-dibromopentani gözönüne alalım.



Yararlı bir kural, stereoizomerlerin maksimum sayısını verir: Düzgün dörtyüzlü stereo merkezler nedeniyle stereoizomeri gösterebilen bileşiklerde, **stereoizomerlerin toplam sayısı 2^n 'yi aşamaz, burada n , düzgün dörtyüzlü stereo merkezlerin toplam sayısına eşittir.** 2,3-Dibromopentani için ($2^2 = 4$) dört stereoizomerden daha fazlasını beklemeliyiz.

Bundan sonraki işimiz bileşiğin stereoizomerleri için üç boyutlu formülleri yazmaktır. Önce bir stereoizomer için üç boyutlu formül ve daha sonra onun ayna görüntüsünün formülünü yazarak başlarız.



Üç boyutlu formülleri yazarken bazı gelenekleri izlemek yararlıdır. Örneğin yapılarımızı genellikle çakışık konformasyonlarda yazarız. Bunu böyle yaptığımızda çakışık



8 stereo merkeze sahip olan kolesterol, teorik olarak 2^8 (256) stereoizomerik yapıya sahip olabilir, fakat enzimler tarafından yapılan biyosentez yalnızca bir stereoizomer oluşturur.

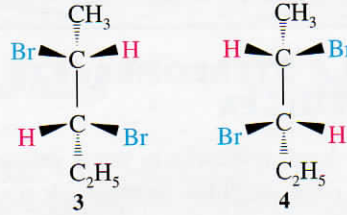


Üç boyutlu formülleri yazmak için yararlı bir gelenek.

konformasyonların en kararlı olduğunu ima etmek istemiyoruz, elbetteki bu konformasyonlar en kararlı değildir. Daha sonra da göreceğimiz gibi, çakışık konformasyonları, var olması halinde, simetri düzlemini tanımamızı kolaylaştırdığı için yazarız. Aynı zamanda sayfa üzerine en uzun karbon zincirini dikey olarak yerleştiririz, bu, bizim yapıları doğrudan karşılaştırmamızı sağlar. Bütün bunları yaparken, *molekülün bir bütün olarak dönebileceğini ve oda sıcaklığında bütün birli bağlar etrafında dönmelerin de mümkün olacağını unutmamalıyız*. Eğer yapının kendisinin dönmesi veya birli bağlarla bağlanmış grupların dönmesi, bir yapıyı bir başkasıyla çakışır hale getirirse o zaman *bu yapılar farklı bileşikler temsil etmezler*, bunun yerine, bunlar aynı bileşiğin iki molekülünün farklı yönelmelerini veya farklı konformasyonlarını temsil ederler.

1 ve **2** yapıları çakışmadıklarından, bu bileşikler farklı bileşikler temsil ederler. **1** ve **2** yapıları yalnızca atomlarının uzaydaki düzenlenişleriyle farklılaştıklarından, stereoizomerleri temsil ederler. **1** ve **2** yapıları aynı zamanda birbirinin ayna görüntüsüdür, bu nedenle **1** ve **2** enantiyomerleri temsil ederler.

Bununla birlikte, **1** ve **2** yapıları mümkün olan tek yapı değildir. İkisinden de farklı olan **3** yapısını ve **3** yapısının çakışmayan ayna görüntüsü olan **4** yapısını yazabileceğimizi görürüz.

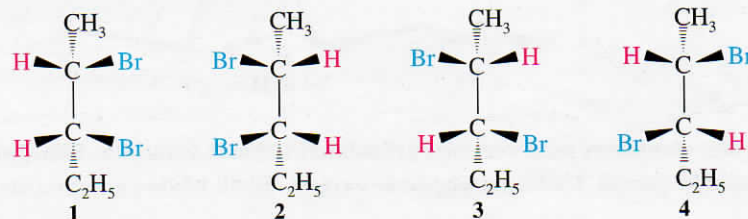


3 ve **4** yapıları diğer enantiyomer çiftine karşılık gelir. **1-4** yapıları tamamen farklıdır, böylece 2,3-dibromopentanin toplam dört stereoizomeri vardır. Aslında yukarıda yaptığımız iş, stereomerkezlerdeki iki grubun yerini birbirini izleyecek şekilde değiştirerek meydana gelen mümkün yapıların hepsini yazmaktan ibarettir. Bu noktada, başka yapı formüllerini yazarak başka bir stereoizomer olmadığına ikna olmalısınız. Atomların herhangi bir başka düzenlenmesinde, birli bağların (veya bütün yapının) dönmesinin, burada yazdığımız yapıların biriyle çakışacak bir yapıya yol açtığını bulacaksınız. Fakat daha iyisi, bunu yaparken farklı renkte küreler kullanarak moleküler modeller yapmaktır.

1-4 yapılarının temsil ettiği bileşiklerin hepsi optikçe aktif bileşiklerdir. Onların her biri ayrı olarak polarimetreye konulacak olursa optikçe aktiflik göstereceklerdir.

1 ve **2** yapıları tarafından temsil edilen bileşikler enantiyomerlerdir. **3** ve **4** Yapılarının temsil ettiği bileşikler de enantiyomerlerdir. Fakat **1** ve **3** yapıları tarafından temsil edilen bileşikler arasındaki izomerik ilişki nedir?

1 ve **3**'ün stereoizomerler olduğunu ve bunların birbirinin ayna görüntüsü olmadıklarını gözlemleyerek bu soruyu cevaplayabiliriz. Bunlar, **diastereomerler**dir. **Diastereomerler, farklı erime noktası ve kaynama noktası, farklı çözünürlük vb. farklı fiziksel özelliklere** sahiptirler. Bu yönden, bu diastereomerler, tıpkı *cis-* ve *trans*-2-büten gibi diastereomerik alkenlere benzerler.



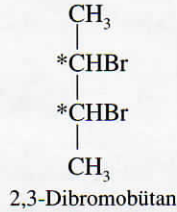
(a) 3 ve 4 enantiyomerse 1 ve 4 ne olur? (b) 2 ile 3 ve 2 ile 4 ne olur? (c) 1 ve 3'ün aynı erime noktasına sahip olmasını bekler misiniz? (d) Kaynama noktaları aynı mıdır? (e) Buhar basınçları aynı mıdır?

Problem 5.17

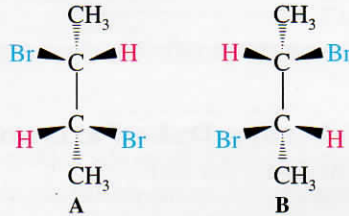
5.11A Mezo Bileşikler

İki stereomerkeze sahip bir yapı, daima dört stereoizomere sahip olmaz. Bazen yalnızca üç izomer vardır. Bu, bazı moleküllerin *stereomerkez içermesine rağmen akiral olmalarından* kaynaklanır.

Bunu anlamak için burada gösterilen 2,3-dibromobütanın stereokimyasal formüllerini yazalım.

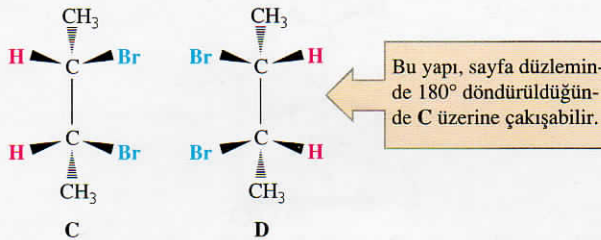


Daha önce yaptığımız gibi, aynı yolla başlayalım. Bir stereoizomerin ve onun ayna görüntüsünün formülünü yazalım.



A ve B yapısı birbiriyle çakışmazlar ve bir enantiyomer çiftini temsil ederler.

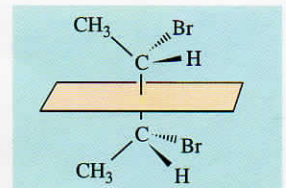
Fakat, C yapısını (aşağıya bakınız) ve onun ayna görüntüsü olan D'yi yazdığımızda durum farklıdır. Bu iki yapı birbiriyle çakışır. Bu demektir ki C ve D bir enantiyomer çiftini temsil etmez. C ve D formülleri, aynı bileşiğin iki farklı yönelimini temsil etmektedir.



C (veya D) yapısı tarafından temsil edilen molekül, dört farklı bağlı gruba sahip düzgülün dörtyüzlü atomlar içermesine rağmen kiral değildir. Böyle moleküller **mezo bileşikler** olarak adlandırılırlar. Mezo bileşikler, *akiral olmalarından* dolayı, optikçe aktif değildirler.

Moleküler kiralite için son deneme, molekülün bir modelini oluşturmak (veya yapıyı yazmak) ve daha sonra modelin (veya yapının) ayna görüntüsüyle çakışıp çakışmadığını denemektir. Eğer çakışıyorsa molekül akiral, *çakışmıyorsa* kiraldir.

Biz şimdiye kadar C molekülünün testini yaptık ve onun akiral olduğunu bulduk. C'nin akiral olduğunu başka bir yolla da gösterebiliriz. Şekil 5.16, C yapısının bir *simetri düzlemine* (Altbölüm 5.5) sahip olduğunu göstermektedir.

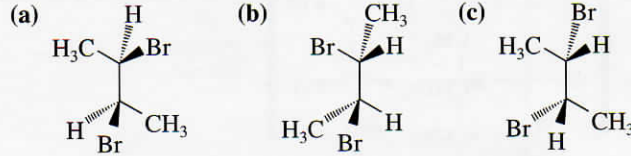


Şekil 5.16 mezo-2,3-dibromobütanın simetri düzlemi. Bu düzlem, molekülü, birbirinin ayna görüntüsü olan iki parçaya böler.

Aşağıdaki iki problem, önceki paragraflardaki A–D bileşikleriyle ilişkilidir.

- Problem 5.18** ➤ Aşağıdakilerden hangileri optikçe aktif olabilir?
- (a) Saf A numunesi (c) Saf C numunesi
(b) Saf B numunesi (d) A ve B'nin eşmolar karışımı

- Problem 5.19** ➤ Aşağıda, üç bileşik için çakışık olmayan konformasyonda yazılmış formüller görüyorsunuz. Her bir örnekte, her bir formülün temsil ettiği bileşiğin hangisi (A, B veya C) olduğunu söyleyiniz.

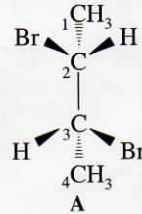


- Problem 5.20** ➤ Aşağıdaki bileşiklerin her birinin bütün stereoisomerleri için üç boyutlu formüller yazınız. Enantiyomer çiftlerini ve mezo bileşikleri işaretleyiniz.
- (a) $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3$ (d) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHClCH}_3$
(b) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHOHCH}_3$ (e) $\text{CH}_3\text{CHBrCHFCH}_3$
(c) $\text{CH}_2\text{ClCHFCHFCH}_2\text{Cl}$

5.11B Bir Stereomerkezden Daha Fazlasını İçeren Bileşiklerin Adlandırılması

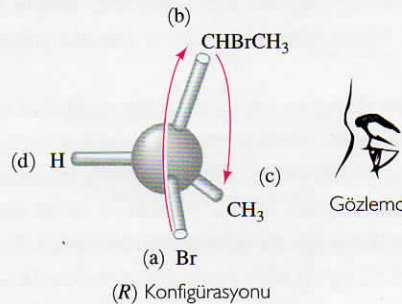
Eğer bir bileşik bir düzgün dörtyüzlü stereomerkezden daha fazlasına sahipse, her bir merkezi ayrı ayrı inceler ve onun (R) mi yoksa (S) mi olduğuna karar veririz. Daha sonra sayılar kullanarak, her bir tanımlamanın hangi karbona ait olduğunu söyleriz.

2,3-Dibromobütanın A stereomerkezini ele alın.



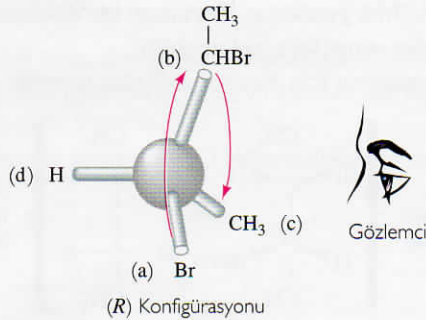
2,3-Dibromobütan

Bu formül, C2'ye bağlı en düşük önceliğe sahip grubun gözlemcinin uzağına yönelecek şekilde döndürülmesi halinde aşağıdaki gibi görünür.



En yüksek öncelikli gruptan, daha sonraki en yüksek öncelikli gruba doğru ($-\text{Br}$ 'dan $-\text{CHBrCH}_3$ ve CH_3 'e) ilerleme sırası saat yelkovanı yönündedir. Bu nedenle C2, (R) konfigürasyonuna sahiptir.

Bu işlemi C3 ile tekrarladığımızda C3'ün de (R) konfigürasyonuna sahip olduğunu bulacağız.

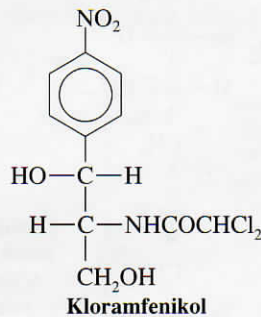


Bu nedenle, A bileşiği (2R,3R)-2,3-dibromobütandır.

Alt bölüm 5.11A'daki B ve C bileşikleri için R ve S tanımlamalarını içeren isimler veriniz. **Problem 5.21**

Problem 5.20'ye verdiğiniz cevaplar için (R) ve (S) tanımlamalarını içeren isimler veriniz. **Problem 5.22**

Kloramfenikol (aşağıda), özellikle tifo ateşine karşı etkin olan, *Streptomyces venezuelae*'den izole edilen etkili bir antibiyotiktir. Bir aromatik halkaya bağlanmış bir nitro ($-\text{NO}_2$) grubu içerdiği gösterilen ilk doğal maddedir. Kloramfenikoldeki her iki stereomerkezin de (R) konfigürasyona sahip olduğu bilinir. İki stereomerkezi belirleyin ve kloramfenikol için üç boyutlu bir formül yazınız. **Problem 5.23**

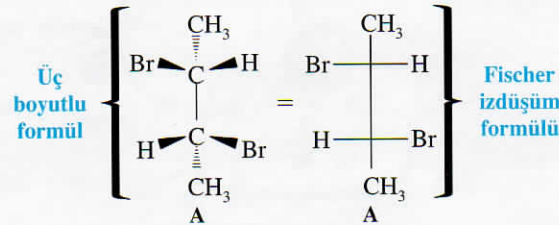


5.12 FISCHER İZDÜŞÜM FORMÜLLERİ

Şimdiye kadar, kiral moleküller için yapıların yazılmasında yalnızca üç boyutlu formülleri kullandık ve 22. Bölümdeki karbohidratları inceleyinceye kadar da buna devam edeceğiz. Bunun nedeni, üç boyutlu formüllerin açık olması ve bağları kırmadığımız sürece, kâğıt üzerinde istediğimiz gibi ustalıkla kullanılabilmesidir. Dahası, bu formüllerin kullanımı bize (zihnimizde) molekülü üç boyutlu görmeyi öğretir ve bu yetenek bizim çok işimize yarayacaktır.

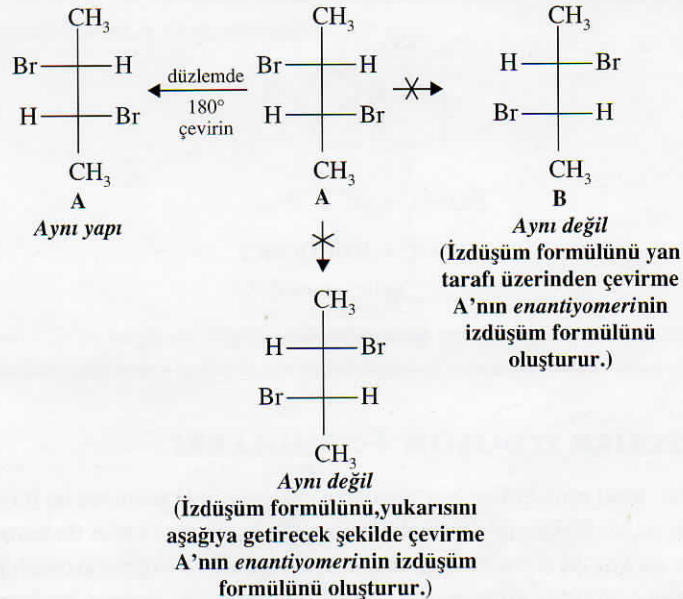
Kimyacılar bazen de kiral moleküllerin yapılarını **Fischer izdüşüm formülleri** denilen *iki boyutlu formüllerle* gösterirler. Bu iki boyutlu formüller, yerden kazanım ve yazım kolaylığı nedeniyle, özellikle birden çok stereomerkezli bileşikler için kullanışlıdır. Basit karbohidratların halkalı olmayan şekillerini göstermek için yaygın olarak kullanılırlar. (Bkz. Öğrenme Grubu Problemleri soru 2). Fakat, bu formüllerin kullanımı bazı kurallara katı bir bağlılık gerektirir. **Herhangi bir dikkatsizlikte, bu izdüşüm formülleri kolaylıkla yanlış sonuçlara yol açabilir.**

(2R, 3R)-2,3-Dibromobütan için Fischer izdüşüm formülü aşağıda yazılmıştır.



Geleneksel olarak, Fischer izdüşüm formülleri, bütün gruplar karartılmış olarak ve ana karbon zinciri yukarıdan aşağıya doğru uzatılarak yazılır. **Dikey çizgiler kağıt düzleminin arkasına düşen (veya kâğıt düzleminde uzanan) bağları gösterirler. Yatay çizgiler ise kâğıt düzleminde bize doğru yönelen bağları gösterirler.** Dikey ve yatay çizgilerin kesişim noktası, genellikle bir stereomerkez olan bir karbon atomunu gösterir. Fischer izdüşümünde, kesişim noktalarındaki karbon atomlarını **yazmamak** suretiyle, molekülün üç boyutlu görüntüsünü belirten formülü açıklayabileceğimizi biliyoruz. Eğer karbonlar görünseydi (Problem 5.23'teki gibi), bu formül bir Fischer izdüşümü olmayacaktı ve biz molekülün stereokimyasını anlayamayacaktık.

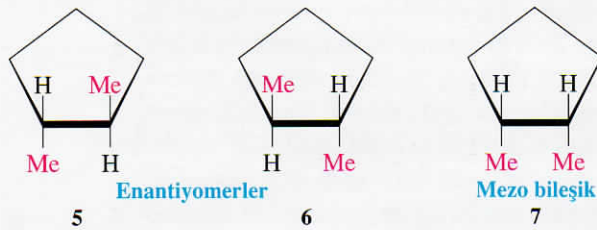
Fischer izdüşümleri kullanıldığında, iki yapının çakışıp çakışmayacağını denemek için, onların kâğıt düzleminde 180° , *başka bir açıda değil*, dönmesine izin veririz. Formülleri sürekli kâğıt düzleminde tutmalıyız ve **onların tersyüz olmasına müsaade etmemeliyiz.**



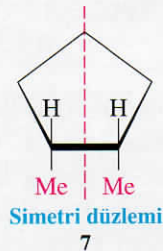
Ders öğretmenin, Fischer izdüşümünü yapmak için kullanacağımız şeyler hakkında si-ze tavsiyede bulunacaktır.

5.13 HALKALI BİLEŞİKLERDE STEREOİZOMERİ

Siklopentan halkasının aslında düzlemsel olmasından dolayı, siklopentan türevleri, halkalı bileşiklerde stereoizomerliği tartışmak için uygun bir başlangıç noktası oluşturur. Örneğin 1,2-dimetilsiklopentan iki stereomerkeze sahiptir ve **5**, **6** ve **7** şeklinde üç stereoizomerik yapısı vardır.



Trans bileşik, enantiyomer çifti olarak, **5** ve **6**, bulunur. *cis*-1,2-dimetilsiklopentan (**7**) bir mezo bileşiktir. Bu bileşik halka düzlemine dik olan bir simetri düzlemine sahiptir.



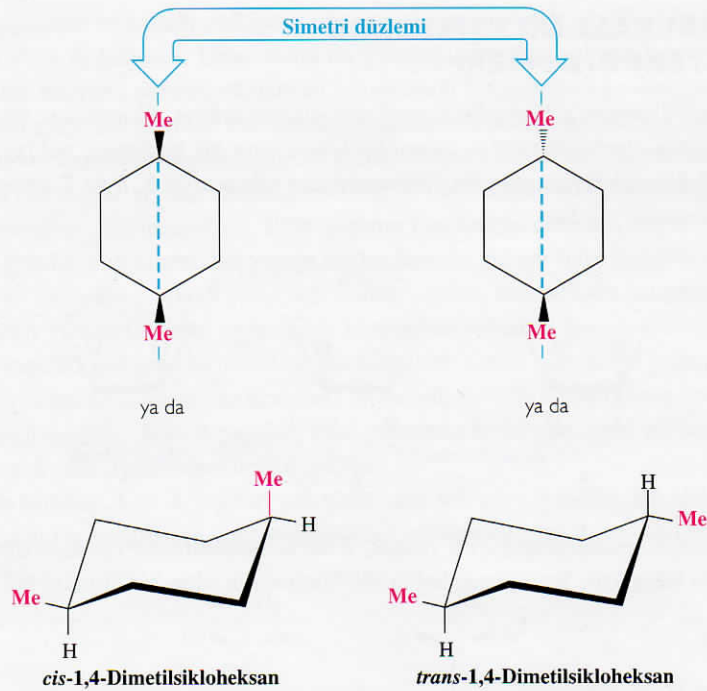
(a) *trans*-1,2-Dimetilsiklopentan (**5**) ayna görüntüsüyle (yani bileşik **6** ile) çakışır mı? (b) *cis*-1,2-Dimetilsiklopentan (**7**), ayna görüntüsüyle çakışır mı? (c) *cis*-1,2-Dimetilsiklopentan kiral bir molekül müdür? (d) *cis*-1,2-Dimetilsiklopentan optikçe aktiflik gösterir mi? (e) **5** ve **7** arasındaki stereoizomerik ilişki nedir? (f) **6** ve **7** arasındaki stereoizomerik ilişki nedir? **Problem 5.24**

1,3-Dimetilsiklopentanın bütün stereoizomerleri için yapı formüllerini yazınız. Eğer varsa, enantiyomer çiftlerini ve mezo bileşikleri işaretleyiniz. **Problem 5.25**

5.13A Sikloheksan Türevleri

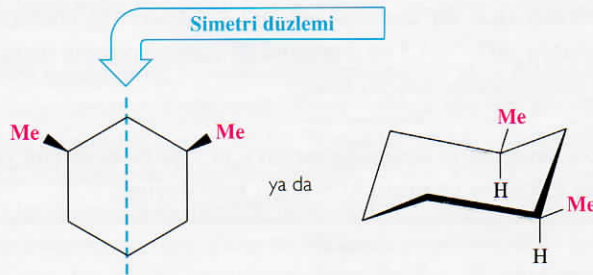
1,4-Dimetilsikloheksanlar 1,4-Dimetilsikloheksanın bir formülünü inceleyecek olursak dört farklı grup bağlı herhangi bir düzgün dörtyüzlü atom içermediğini görürüz. Fakat biz Altbölüm 4.12'de 1,4-dimetilsikloheksanın *cis-trans* izomerler olarak bulunduğunu öğrenmiştik. Bu *cis*- ve *trans* yapılar (Şekil 5.17) *diastereomerler*dir. Bu bileşiklerin hiçbiri kiral değildir ve bundan dolayı optikçe aktiflikleri de yoktur. 1,4-Dimetilsikloheksanın her iki *cis* ve *trans* yapısının da simetri düzlemine sahip olduğuna dikkat ediniz.

Şekil 5.17 1,4-Dimetilsikloheksanın cis ve trans yapıları birbirinin diastereomeridir. Her iki bileşik de akiraldır.

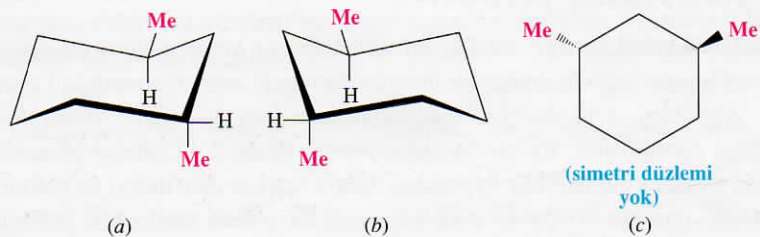


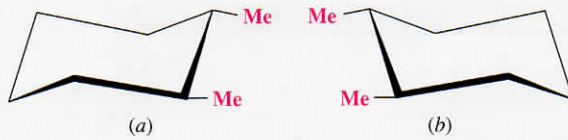
1,3-Dimetilsikloheksanlar 1,3-Dimetilsikloheksan iki stereomerkeze sahiptir; bu nedenle biz dört stereoisomer bekleyebiliriz ($2^2 = 4$). Gerçekten yalnızca üç tane vardır. *cis*-1,3-Dimetilsikloheksan bir simetri düzlemine sahiptir (Şekil 5.18) ve kiral değildir. *trans*-1,3-Dimetilsikloheksan, bir simetri düzlemine sahip değildir ve bir enantiyomer çifti olarak bulunur (Şekil 5.19). *trans*-1,3-Dimetilsikloheksan enantiyomerlerinin modellerini yapmak isteyebilirsiniz. Bunu yaparak bu moleküllerin, üst üste konulmaları halinde veya bir enantiyomerin halka devrilmesine uğradıktan sonra çakışmayacaklarına ikna olabilirsiniz.

Şekil 5.18 *cis*-1,3-Dimetilsikloheksan bir simetri düzlemine sahiptir ve bu nedenle akiraldır.



Şekil 5.19 *trans*-1,2-Dimetilsikloheksan, bir simetri düzlemine sahip değildir ve bir enantiyomer çifti olarak bulunur. Burada gösterilen iki yapı (a ve b) üst üste konulduklarında çakışmazlar, iki yapının halka devrilmesiyle de çakışma sağlanmaz. (c) (b)'nin basitleştirilmiş bir gösterimi.

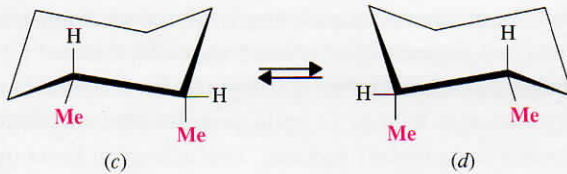




Şekil 5.20 *trans*-1,2-Dimetilsikloheksan, bir simetri düzlemine sahip değildir ve bir enantiyomer çifti olarak bulunur (*a* ve *b*). [(*a*) ve (*b*) için en kararlı konformasyonları yazdığımıza dikkat ediniz. (*a*) ve (*b*)'nin ikisinin de halka devrilmesi her iki metil grubunun aksiyal olmasına neden olacaktır.]

1,2-Dimetilsikloheksanlar 1,2-Dimetilsikloheksan da iki stereomerkeze sahiptir ve biz yine dört stereomerkez bekleyebiliriz. Dört tane vardır, fakat biz yalnızca üç stereoisomeri izole edebilirsiniz. *trans*-1,2-dimetilsikloheksan (Şekil 5.20) bir enantiyomer çifti olarak mevcuttur. Onun molekülü bir simetri düzlemine sahip değildir.

cis-1,2-Dimetilsikloheksanda durum biraz daha karışıktır. Şekil 5.21'de gösterilen iki konformasyonel yapıyı, (*c*) ve (*d*)'yi dikkate alırsak bu iki ayna görüntüsü yapının aynı olmadığını görürüz. İkisi de bir simetri düzlemine sahip değildir ve her biri kiral bir moleküldür, fakat bu yapılar halka devrilmesiyle birbirine dönüşebilirler. Bu nedenle, bu iki yapı enantiyomerleri göstermelerine rağmen, oda sıcaklığında, hatta oda sıcaklığının altında hızlı olarak birbirine dönüştüklerinden dolayı ayrılamazlar. Onlar basitçe, aynı bileşiğin farklı konformasyonlarını temsil ederler. Sonuçta, (*c*) ve (*d*) birbirine dönüşen rasemik bir yapıdan oluşur. (*c*) ve (*d*) Konfigürasyonel stereoisomerler olmayıp konformasyonel stereoisomerlerdir. Bu, 1,2-dimetilsikloheksanın oda sıcaklığında izole edilebilir yalnızca üç izomeri olduğu anlamına gelir.



Şekil 5.21 *cis*-1,2-Dimetilsikloheksan hızlı bir şekilde birbirine dönüşen iki sandalye konformasyonu (*c*) ve (*d*) halinde bulunur.



Bunu modellerle kendinizi kanıtlamalısınız.

Aşağıdakilerin her birinin bütün izomerleri için formüller yazınız. Varsa, enantiyomer çiftlerini ve akiral bileşikleri tanımlayınız.

- (a) 1-Bromo-2-klorosikloheksan (c) 1-Bromo-4-klorosikloheksan
(b) 1-Bromo-3-klorosikloheksan

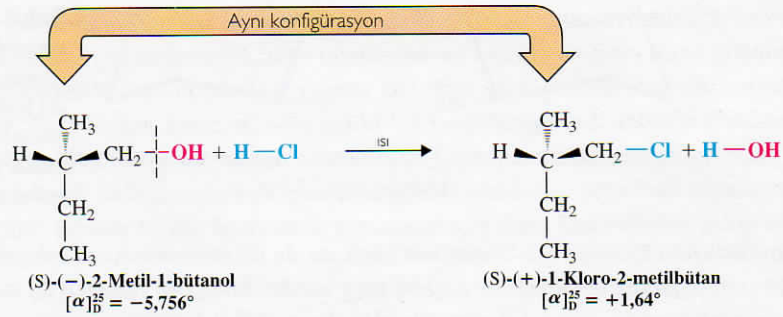
◀ **Problem 5.26**

Problem 5.26'ya verdiğiniz cevaplarda, her bir bileşik için (*R*-*S*) tanımlanmasını yapınız.

◀ **Problem 5.27**

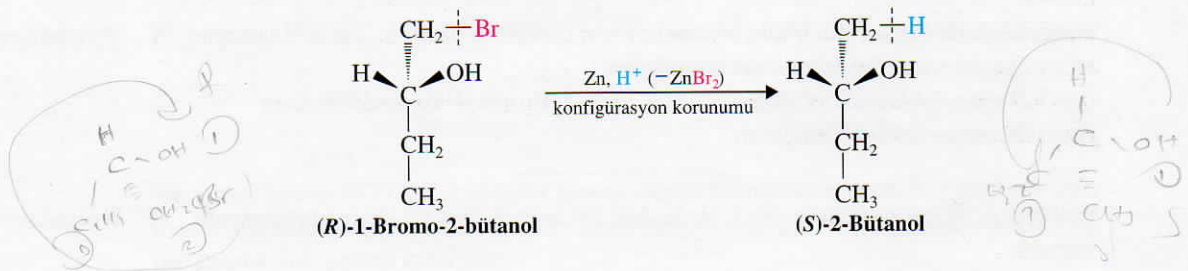
5.14 STEREOMERKEZE BAĞLI HİÇBİR BAĞIN KIRILMADIĞI TEPKİMELE YARDIMIYLA KONFIGÜRASYONLARI İLİŞKİLENDİRME

Bir tepkime, stereomerkeze bağlı hiçbir bağı kırılmadığı tarzda gerçekleşiyorsa, ürün, reaktanttaki gibi stereomerkezin etrafındaki grupların aynı genel konfigürasyonuna sahip olmak zorundadır. Böyle bir tepkimenin, konfigürasyon korunumuyla yürüdüğü ifade edilir. (*S*)-(-)-(2)-Metil-1 bütanol derişik hidroklorik asitle ısıtıldığında meydana gelen örnek bir tepkimeyi göz önüne alınız.



—OH grubu —Cl ile yer değiştirdiğinden, tepkimede alkolün $\text{CH}_2\text{—OH}$ bağının kırılması gerektiğini görmek için, tepkimenin tam olarak nasıl gerçekleştiğini bilmemize şu anda gerek yoktur. Başka bağların kırılmasını varsaymak için de herhangi bir neden yoktur. (Alt bölüm 11.13'te bu tepkimenin nasıl oluştuğunu inceleyeceğiz.) Stereomerkeze bağlı hiçbir bağ kırılmadığından, tepkime, konfigürasyon korunumuyla gerçekleşmeli ve tepkime ürünü, *reaktantın sahip olduğu gibi, stereomerkezin etrafındaki grupların aynı konfigürasyonuna sahip olmalıdır*. Bu iki bileşiğin aynı konfigürasyona sahip olduğunu söylemekle, basitçe, bu iki bileşikteki karşılaştırılabilir ve benzer grupların stereomerkez etrafındaki uzayda aynı bağıl konumları işgal ettiklerini belirtmek istiyoruz. (Bu örnekte $\text{—CH}_2\text{OH}$ grubu ve CH_2Cl karşılaştırılabilirler ve her iki bileşikte de aynı bağıl konumları kaplarlar; diğer bütün gruplar aynıdır ve aynı konumları işgal ederler.)

Bu örnekte, (*R*—*S*) tanımlaması değişmezken [reaktant ve ürünün her ikisi de (*S*)], optik çevirme yönünün *değiştiğine* dikkat ediniz [reaktant (–), ürün (+)]. Tepkime, konfigürasyon korunumuyla yürüdüğünde her iki olayın da aynı olması gerekmez. Sonraki bölümde konfigürasyonun aynı kaldığı ve optik çevirme yönünün de değişmediği tepkime örneklerini göreceğiz. Aşağıdaki tepkime, konfigürasyon korunumuyla ilerleyen, fakat (*R*—*S*) tanımında değişiklik içeren bir örnektir.



Bu örnekte, reaktantın $\text{—CH}_2\text{Br}$ grubunun, ürünündeki —CH_3 grubuna dönüşmesi nedeniyle (*R*—*S*) tanımı da değişmektedir ($\text{—CH}_2\text{Br}$ grubu, $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 'e göre daha yüksek önceliğe ve —CH_3 grubu da $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ grubuna göre daha düşük önceliğe sahiptir.)

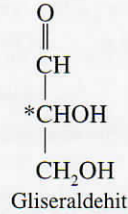
5.14A Bağıl ve Mutlak Konfigürasyonlar

Stereomerkeze bağlı hiçbir bağın kırılmadığı tepkimeler kirale moleküllerin konfigürasyonlarını ilişkilendirmede yararlıdır. Yani, bazı bileşiklerin, aynı **bağıl konfigürasyona** sahip olduğunu göstermemize imkan tanır. Biraz önce bahsettiğimiz örneklerin her birinde, tepkime ürünleri, reaktantlar gibi aynı *bağıl konfigürasyonlara* sahiptir.

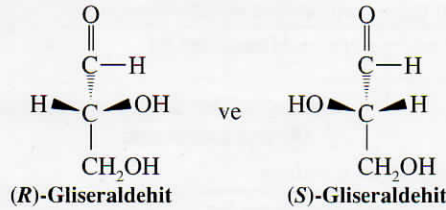
1951'den önce kirale moleküllerin yalnızca bağıl konfigürasyonları biliniyordu. Daha önce hiç kimse herhangi bir kirale molekülde gerçek uzaysal düzenlenmenin ne oldu-

ğunu kesin olarak göstermeyi başaramamıştı. Başka bir deyişle, hiç kimse optikçe aktif bir bileşiğin mutlak **konfigürasyonunu** belirleyememişti.

Kiral moleküllerin konfigürasyonları, *bilinen stereokimyasal tepkimeler* sayesinde birbirleriyle ilişkilendiriliyordu. Bütün konfigürasyonları, daha önceden keyfi olarak standart olarak seçilmiş tek bir bileşikle ilişkilendirmek için girişimler de yapıldı. Bu standart bileşik gliseralehidti.



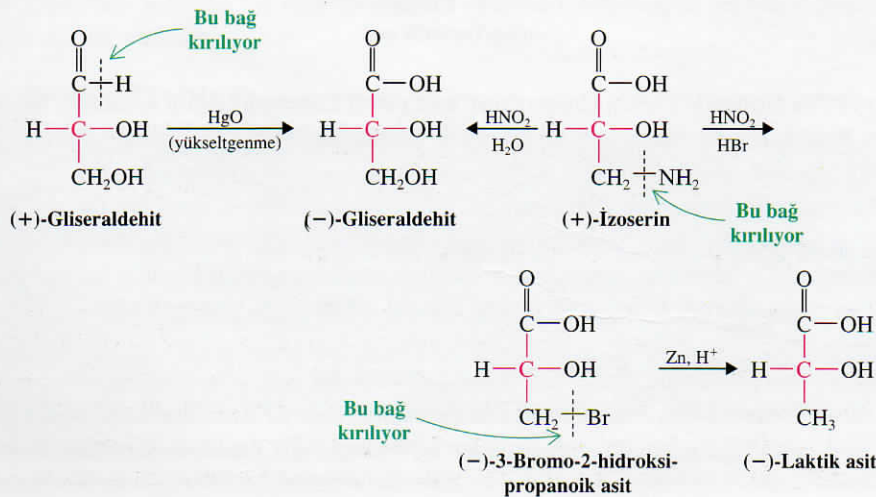
Gliseralehidit molekülleri düzgün dörtyüzlü bir stereomerkeze sahiptir; bu nedenle, gliseralehidit, bir enantiyomer çifti olarak bulunur.



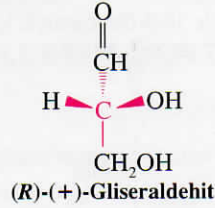
Eski sistemde, konfigürasyonları belirtmek için (R)-gliseralehidit, D-gliseralehidit olarak ve (S)-gliseralehidit de L-gliseralehidit olarak adlandırılıyordu. Bu adlandırma sistemi biyokimyada hâlâ yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bir gliseralehidit enantiyomeri sağa çeviren (+) ve diğeri elbette sola çeviren (–)'dir. 1951'den önce, hangi konfigürasyonun hangi enantiyomere ait olduğuna kimse emin olamıyordu. Kimyacılar, keyfi olarak (+) enantiyomere R konfigürasyonunu tahsis etmeye karar verdiler. Daha sonra, başka moleküllerin konfigürasyonları, bilinen stereokimyasal tepkimeler yardımıyla, bir gliseralehidit enantiyomeriyle veya diğere enantiyomerle ilişkilendirildi.

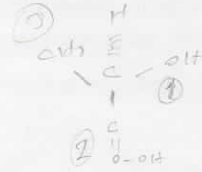
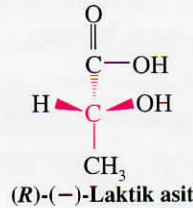
Örneğin (–)-laktik asitin konfigürasyonu, aşağıdaki tepkime zinciri yardımıyla (+) gliseralehiditle ilişkilendirildi.



Bu tepkimelerin hepsinin stereokimyası bilinmektedir. Stereomerkezlerdeki bağların (kırmızıyla gösterilen) herhangi birinin kırılmaması nedeniyle, tepkimelerin hepsi konfigürasyon korunumu ile yürür. Eğer (+)-gliseraldehitin konfigürasyonu aşağıdaki gibi varsayılırsa:

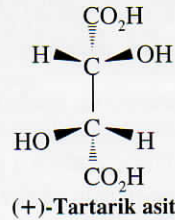


o zaman, (–) laktik asitin konfigürasyonu şöyle olacaktır:



Problem 5.28 ➤ (–)-Gliseraldehitin konfigürasyonu ile (+)-laktik asiti ilişkilendiren, yukarıdakine benzer bir sentezde başlangıç bileşiği, ürün ve bütün ara ürünler için üç boyutlu formülleri yazınız. Her bir bileşiğin doğru olarak (R)–(S) ve (+)–(–) tanımlamasını yapınız.

(–)-Gliseraldehitin konfigürasyonu da bilinen stereokimyasal tepkimeler yardımıyla (+)-tartarik asitle ilişkilendirildi.



1951’de Hollanda Utrecht Üniversitesi, van’t Hoff Laboratuvarının müdürü J. M. Bijvoet, X-ışınları kırınımının özel bir tekniğini kullanarak (+)-tartarik asitin yukarıda gösterilen mutlak konfigürasyona sahip olduğunu göstermeyi başardı. Bu, (+)- ve (–)-gliseraldehit konfigürasyonlarının orijinal keyfi işaretlerinin de doğru olduğu anlamına geliyordu. Bu, bir gliseraldehit enantiyomeri veya diğeriyle daha önceden ilişkilendirilmiş olan bileşiklerin hepsinin konfigürasyonlarının şimdi kesinlik kazandığı ve bunların artık **mutlak konfigürasyonlar** olduğu anlamına da gelmekteydi.

Problem 5.29 ➤ (R)-1-Dötero-2-metilbütanı nasıl sentezlersiniz? [İpucu: Altbölüm 5,7C’deki 1-kloro-2-metilbütanın enantiyomerlerinden birini başlangıç maddesi olarak ele alınız]

5.15 ENANTİYOMERLERİN AYRILMASI: YARILMA

Şimdiye kadar optikçe aktif bileşikler ve rasemik yapılar hakkında önemli bir soruyu cevapsız bıraktık: Enantiyomerler nasıl ayrılırlar? Enantiyomerler, aynı kaynama noktasına ve sıradan çözücüler içerisinde aynı çözünürlüğe sahiptirler. Sonuçta, kristallendirme ve damıtma gibi, organik bileşiklerin ayırımında kullanılan geleneksel yöntemler, rasemik yapıya uygulandığı zaman başarısız olur.

5.15A Enantiyomerlerin Ayrılmasında Pasteur Yöntemi

Louis Pasteur'un 1848'de tartarik asit tuzlarının rasemik şeklini ayırması, enantiyomerlik olarak adlandırılan bir olgunun keşfine yol açtı. Bundan dolayı, Pasteur, çok defa stereokimya alanının kurucusu olarak görülür.

(+)-Tartarik asit şarap üretiminin yan ürünlerinden biridir (doğada, bir kiral molekülün genellikle bir enantiyomeri sentezlenir). Pasteur, bir kimyasal fabrika sahibinden tartarik asitin rasemik bir numunesini elde etmişti. Araştırmaları sırasında, Pasteur, rasemik tartarik asidin sodyum amonyum tuzunun kristal yapısını incelemeye başladı. İki tip kristalin olduğu dikkatini çekti. Bunlardan biri, daha önce keşfedilmiş olan ve sağa çeviren olduğu gösterilen (+)-tartarik asidin sodyum amonyum tuzunun kristalleriyle aynıydı. Diğer tip kristaller, birinci tipin *çakışmayan* ayna görüntüleriydiler. Kristallerin her iki tipi de gerçekten kiralidiler. Pasteur, bir cımbız ve büyüteç kullanarak kristallerin iki tipini ayırdı, onları su içinde çözdü ve çözeltileri bir polarimetreye koydu. Birinci tip kristallerin çözeltisi sağa çevirendi ve kristallerin, şimdiye kadar bilinen (+)-tartarik asitin sodyum amonyum tuzuyla aynı olduğu görülüyordu. İkinci tip kristallerin çözeltisi, düzlem polarize ışığı eşit miktarda fakat tam zıt yönde döndüren bir sola çevirendi. İkinci tip kristaller (–)-tartarik asitin sodyum amonyum tuzuydular. Kristallerin kiralılığı, kristaller çözelti içerisinde çözündüklerinden, kendiliğinden kayboluyor *fakat optikçe aktiflik* sürüyordu. Bu nedenle, Pasteur, moleküllerin kendilerinin kiral olması gerektiği sonucuna vardı.

Pasteur'un enantiyomerliği keşfi ve tartarik asitin iki şeklinin optikçe aktifliğinin, moleküllerin kendilerinin özelliği olduğunu göstermesi, 1874'te, van't Hoff ve Le Bel'in karbonun düzgün dörtyüzlü yapısını öne sürmesine öncülük etti.

Ne yazık ki, çok az organik bileşik, (+) ve (–)-tartarik asit tuzlarında olduğu gibi kiral kristaller verir. Organik bileşiklerin çok azı tartarik asidin sodyum amonyum tuzunun kristalleri gibi, görünür kiralikte ve (ayrılmış enantiyomerler içeren) ayrı kristaller halinde kristallenirler. Bu nedenle Pasteur'un yöntemi enantiyomerlerin ayrılabilmesi için genel uygulanabilirliğe sahip değildir.

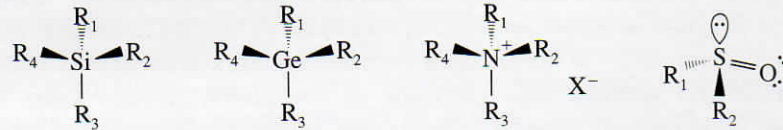
5.15B Enantiyomerlerin Yarılması İçin Geçerli Yöntemler

Enantiyomerleri ayırmak için en yararlı işlemlerden biri, rasemik yapıyı diğer bir bileşiğin tek enantiyomeriyle tepkimeye sokmaktır. Bu işlem, *bir rasemik yapıyı bir diastereomerler karışımına çevirir*; ve **diastereomerlerin farklı erime noktası, farklı kaynama noktası, farklı çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle, diastereomerler geleneksel yollarla ayrılabilirler**. Diastereomerik yeniden kristallendirme böyle bir işlemdir. Bunun nasıl yapıldığını Altbölüm 20.3E'de göreceğiz. Diğer bir yöntem enzimlerle **ayırma**dır, bu şekilde, enzim, rasemik yapıdaki enantiyomerlerden birini seçimli olarak başka bir bileşiğe dönüştürür ve daha sonra tepkimeye girmemiş enantiyomer ve yeni bileşik ayrılır. Altbölüm 5.9B'de lipazla gerçekleştirilen tepkime böyle bir ayırma örneğidir. Kiral ortam kullanılarak yapılan kromatografi de enantiyomerlerin ay-

rılması için yaygın olarak kullanılır. Bu yaklaşım diğer kromatografi çeşitlerinde olduğu kadar yüksek performans sıvı kromatografisinde (HPLC) de uygulanır. Rasemik karışımın molekülleriyle kiral kromatografi ortamı arasındaki diastereomerik etkileşimler, rasemat enantiyomerlerinin, kromatografi aygıtında farklı hızda taşınmasına neden olur. Daha sonra enantiyomerler, kromatografi aygıtından çıkarken toplanırlar. (Bkz. "Enantiyomerlerin HPLC Yarılmasının Kimyası", Altbölüm 20.3)

5.16 KARBONDAN BAŞKA STEREOMERKEZ İÇEREN BİLEŞİKLER

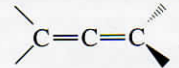
Kendisine dört farklı grup bağlanmış düzgün dörtyüzlü bir atom, bir stereomerkezdur. Burada gösterilenler, molekülleri karbondan başka stereomerkez içeren bileşiklerin genel formülleridir. Silisyum ve germanyum, karbonla periyodik çizelgenin aynı grubundadırlar. Karbonun yaptığı gibi bu elementler de düzgün dörtyüzlü bileşikler oluştururlar. Silisyum, germanyum ve azot bileşiklerinde, dört farklı grup merkez atomun etrafına yerleştiğinde moleküller kiraldir ve ilke olarak enantiyomerler ayrılabilir. Dört gruptan birinin, bağ yapmayan elektron çifti olduğu diğer fonksiyonel grupların bazı örneklerine benzeyen sülfoksitler de kiraldir. Fakat aminler için bu söz konusu değildir (Altbölüm 20.2B).



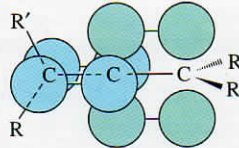
5.17 DÖRT FARKLI GRUPLU DÜZGÜN DÖRTYÜZLÜ BİR ATOMA SAHİP OLMAYAN KİRAL MOLEKÜLLER

Eğer bir molekül ayna görüntüsüyle çakışmıyorsa kiraldir. Dört farklı grup bağlı düzgün dörtyüzlü bir atomun varlığı, bir moleküle kiralite kazandırabilen durumlardan yalnızca biridir. Karşılaşılabileceğimiz kiral moleküllerin büyük bir kısmı böyle stereomerkezlere sahiptir. Fakat böyle olmayan pek çok kiral molekül de bilinmektedir. 1,3-Dikloroallen bunun bir örneğidir.

Allenler, molekülleri aşağıdaki gibi ardışık ikili bağ taşıyan bileşiklerdir.

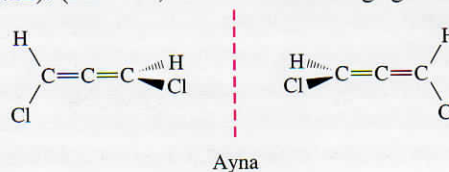


Allenlerin π bağ düzlemleri birbirine diktir.



π Bağlarının bu geometrisi, uç karbonlara bağlı grupların birbirine dik düzlemlerde yer almasına, bu da uç karbon atomlarında farklı sübstituentler taşıyan allenlerin kiral olmasına yol açar (Şekil 5.22). (Allenler, cis-trans izomerliği göstermezler.)

Şekil 5.22 1,3-Dikloroallenin enantiyomerik şekilleri. Bu iki molekül, birbirinin çakışmayan ayna görüntüsüdür ve bu nedenle kiraldir. Bununla birlikte, allenler dört farklı grup bağlanmış bir atoma sahip değildirler.



Anahtar Terimler ve Kavramlar

| | |
|---|--------------------------------------|
| Stereokimya | Altbölümler 5.1, 5.4 |
| İzomerler | Altbölümler 1.13B, 5.1 |
| Yapı İzomerleri | Altbölümler 1.3A, 4.2, 5.1 |
| Stereoizomerler | Altbölümler 5.1, 5.13 |
| Kirallik | Altbölümler 5.2, 5.3, 5.5 |
| Kiral molekül | Altbölüm 5.2 |
| Enantiyomerler | Altbölümler 5.1, 5.2, 5.6, 5.7, 5.15 |
| Diastereomerler | Altbölüm 5.1 |
| Akiral molekül | Altbölümler 5.2, 5.11 |
| Stereomerkez | Altbölümler 5.2, 5.11, 5.16 |
| Simetri düzlemi | Altbölümler 5.5, 5.11A |
| Konfigürasyon | Altbölümler 5.6, 5.14 |
| Rasemik yapı (rasemat veya rasemik karışım) | Altbölümler 5.8A, B |
| Mezo bileşik | Altbölüm 5.11A |
| Fischer izdüşüm formülleri | Altbölüm 5.12 |
| Enantiyoseçimli tepkime | Altbölüm 5.9B |
| Yarılma | Altbölüm 5.15 |

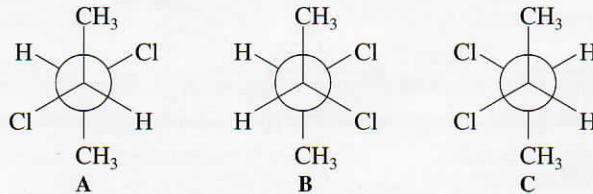
5.30 Aşağıdakilerden hangileri kiraldir ve bu nedenle bir enantiyomer çifti olarak bulunabilir?

- (a) 1,3-Diklorobütan (e) 2-Bromobisiklo[1.1.0]bütan
 (b) 1,2-Dibromopropan (f) 2-Florobisiklo[2.2.2]oktan
 (c) 1,5-Dikloropentan (g) 2-Klorobisiklo[2.1.1]heksan
 (d) 3-Etilpentan (h) 5-Klorobisiklo[2.1.1]heksan

5.31 (a) Enantiyomerik yapılarda bulunabilmesi için bir alkan (sikloalkan değil) kaç karbon atomuna sahip olmalıdır? (b) Karbon atomlarının en az sayıda olduğu bu iki enantiyomer seti için doğru adları yazınız.

5.32 (a) 2,2-Diklorobisiklo[2.2.1]heptanın yapısını yazınız. (b) Bu bileşik kaç tane stereomerkez içeriyor? (c) 2^n Kuralına göre kaç tane stereoizomer tahmin edersiniz? (d) 2,2-Diklorobisiklo[2.2.1]heptan için yalnızca bir enantiyomer çifti mümkündür. Açıklayınız.

5.33 (R,R)-, (S,S)- ve (R,S)-2,3-Diklorobütan için Newman izdüşüm formülleri aşağıda görülmektedir. (a) Hangi formül, hangisininidir? (b) Hangi formül bir mezo bileşiktir?



5.34 Aşağıdaki şıkların her biri için uygun formülleri yazınız. (a) Sikloheksanın yapı izomeri olan halkalı bir molekül, (b) C_6H_{12} formülünde, bir halka içeren ve birbirinin enantiyomeri olan moleküller, (c) C_6H_{12} formülünde, bir halka içeren ve birbirinin diastereomeri olan moleküller, (d) C_6H_{12} formülünde,

EK PROBLEMLER

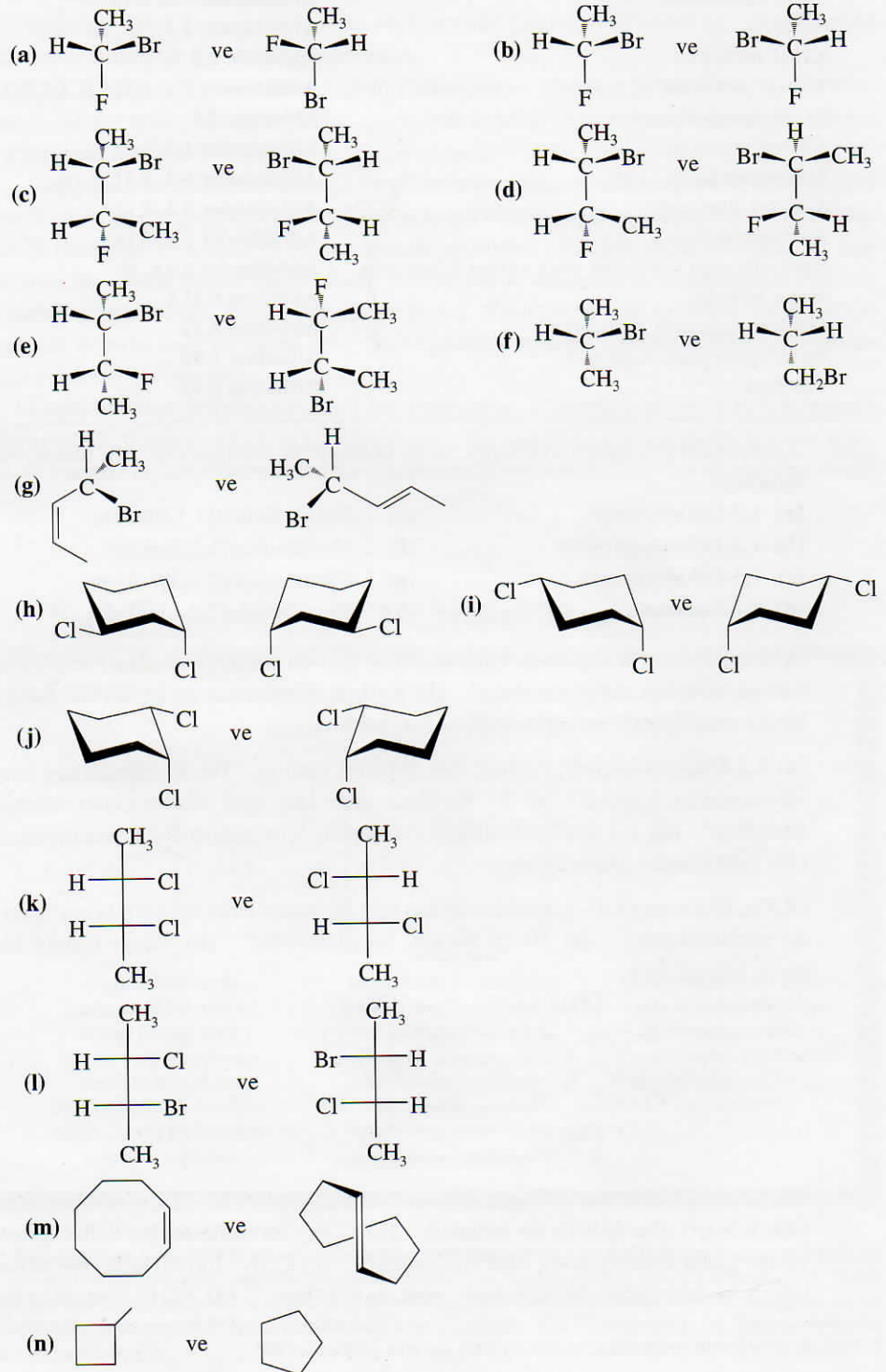


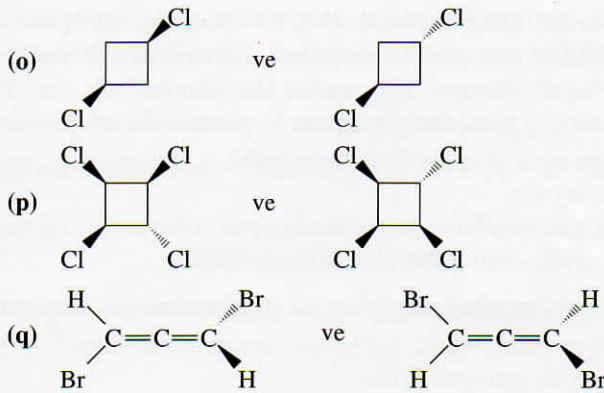
Bu kitabın beraberinde verilen CD, metne uygun bir bilgisayar moleküler model stereokimyası örnekler seti içermektedir.

* Yıldızla işaretlenmiş problemler “çözülmesi daha zor olan problemler”dir.

halka içermeyen ve birbirinin enantiyomeri olan moleküller, (e) C_6H_{12} formülünde, halka içermeyen ve birbirinin diastereomeri olan moleküller.

5.35 Aşağıdaki yapı çiftlerini gözönüne alınız. Enantiyomerler, diastereomerler, yapı izomerleri veya aynı bileşiğin iki molekülü şeklinde tanımlayarak onlar arasındaki ilişkiyi belirleyiniz.





5.36 Aşağıdaki bileşiklerin her birinin tahmin edilen stereokimyasını tartışınız.



5.37 Dört dimetilsiklopropan izomeri vardır. (a) Bu izomerler için üç boyutlu formüller yazınız. (b) Hangi izomerler kiraldır? (c) Bu izomerlerin her birinin 1 molünü içeren bir karışım, basit bir gaz kromatografisine verilse, kaç kısım elde edilir ve her kısımda hangi bileşikler bulunur? (d) Bu kısımlardan kaç tanesi optikçe aktif olur?

5.38 (Bu problemi çözmek için model kullanınız.) (a) *trans*-1,2-Dietilsikloheksanın en kararlı konformasyonu için konformasyonel bir yapı ve onun ayna görüntüsünü yazınız. (b) Bu iki molekül çakışır mı? (c) Onlar bir halka "devrilmesiyle" birbirine dönüşür mü? (d) (a) Şikkındaki işlemi *cis*-1,2-dietilsikloheksan için tekrarlayınız. (e) Bu moleküller çakışır mı? (f) Onlar birbirine dönüştürülebilir mi?

5.39 (Bu problemi çözmek için model kullanınız.) (a) *trans*-1,2-Dietilsikloheksanın en kararlı konformasyonu için konformasyonel bir yapı ve onun ayna görüntüsünü yazınız. (b) Bu yapılar çakışır mı? (c) Onlar enantiyomerleri mi temsil ederler? (d) *trans*-1,2-Dietilsikloheksan bir stereoizomere sahip midir, ve eğer öyleyse, bu stereoizomer nedir? (e) Bu stereoizomer kiral mıdır?

5.40 (Bu problemi çözmek için model kullanınız.) 1,3-Dietilsikloheksanın stereoizomerlerinin hepsi için konformasyonel yapıları yazınız. Enantiyomer çiftlerini ve varsa mezo bileşiklerini işaretleyiniz.

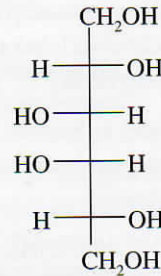
***5.41** Tartarik asit [$\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$], stereokimya tarihinde önemli bir bileşik olmuştur. Tartarik asitin doğal olarak bulunan iki şekli optikçe aktif değildir. Bir yapı 206°C , diğer yapı 140°C olan erime noktasına sahiptir. Erime noktası 206°C olan aktif olmayan tartarik asit, tartarik asitin optikçe aktif olan ve aynı erime noktasına sahip (170°C) iki şekline ayrılabilir. Optikçe aktif tartarik asitlerden biri $[\alpha]_D^{25} = +12^\circ$, diğeri $[\alpha]_D^{25} = -12^\circ$ özgül çevirmeye sahiptir. Diğer aktif olmayan tartarik asiti optikçe aktif bileşiklere ayırmak için yapılan bütün girişimler başarısız olmuştur. (a) 140°C erime noktasına sahip tartarik asitin üç boyutlu yapısını yazınız. (b) Erime noktası 170°C tartarik asitler için mümkün yapılar nelerdir? (c) (b) Şikkındaki tartarik asitlerin hangisinin pozitif çevirmeye ve hangisinin negatif çevirmeye sahip olduğundan emin olabilir misiniz? (d) Erime noktası 206°C olan tartarik asit şeklinin yapısı nedir?

- *5.42** (a) Saf bir X stereoizomerinin 589,6 nm'de ve 25°C'da 1,0 dm'lik tüp içerisinde 0,10 g/mL derişimindeki sulu çözeltisinin gözlenen çevirmesi -30° 'dir. Bu sıcaklıkta maddenin özgül çevirmesi, $[\alpha]_D$, nedir? Hesaplayınız.
- (b) Aynı koşullarda fakat 0,050 g/mL derişimdeki bir X çözeltisi, $+165^\circ$ çevirme göstermektedir. Bunun nasıl olabileceğini düşününüz? X stereoizomeri için $[\alpha]_D$ 'yi yeniden hesaplayınız.
- (c) Yalnızca tek bir derişimde incelenen bir maddenin optik çevirmesi 0° ise tam olarak akiral olduğu söylenebilir mi? Yoksa rasemik midir?
- *5.43** Eğer iki veya daha fazla stereomerkeze sahip saf bir madde numunesinin gözlenen çevirmesi 0° ise, o bir rasemat olabilir. Saf bir stereoizomer olabilir mi? Onun saf bir enantiyomer olması da mümkün müdür?
- *5.44** Bilinmeyen bir Y maddesi $C_3H_6O_2$ molekül formülüne sahiptir. Bu madde, kırmızı ötesi ışımda $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde soğurma yapan bir fonksiyonel gruba sahiptir (saf sıvı yani "katkısız" olarak incelendiğinde) ve $1620\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde hiçbir soğurma göstermemektedir. Y yapısındaki karbon atomlarının hiçbirine birden çok oksijen atomu bağlanmamıştır ve Y, iki (yalnızca iki) stereoizomerik yapı gösteriyor. Y'nin bu şekillerinin yapıları nelerdir?

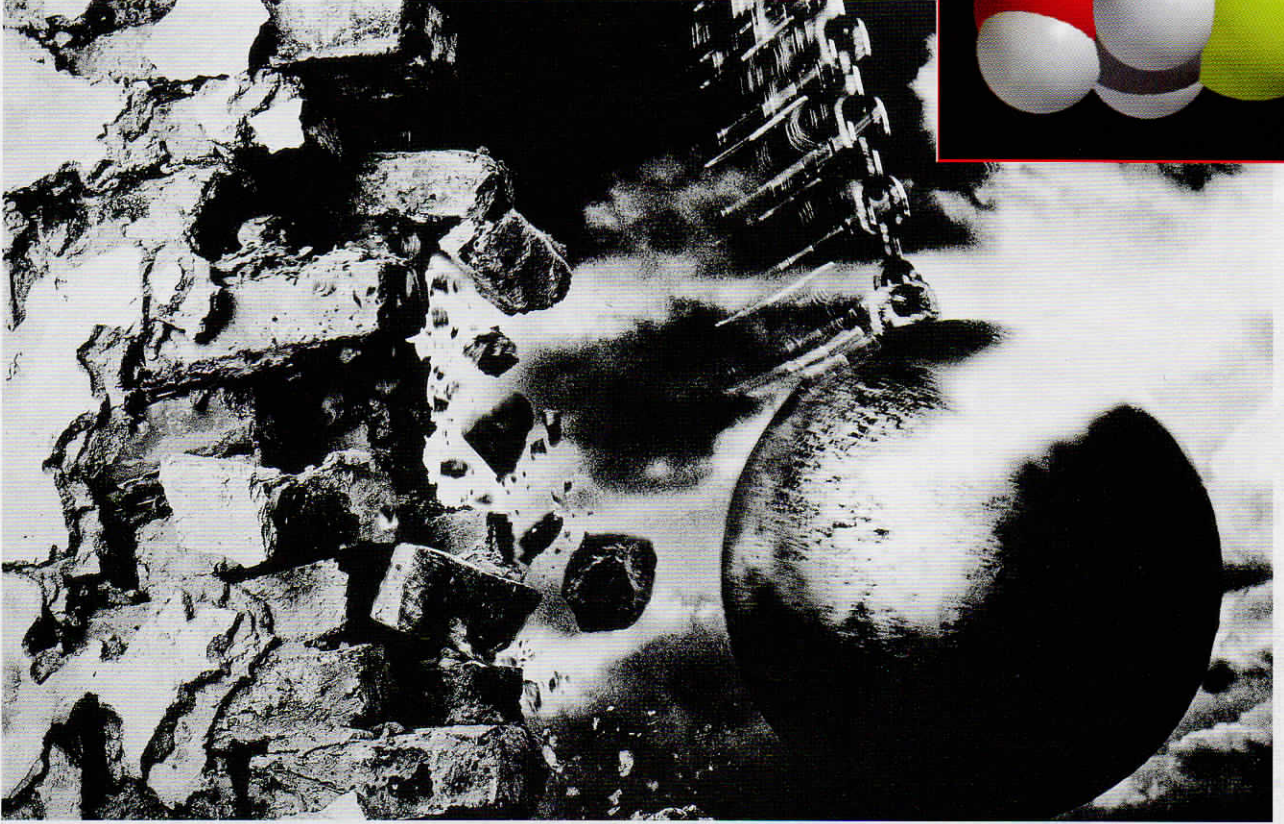
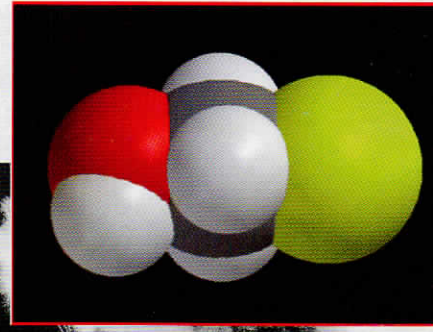


ÖĞRENME GRUBU PROBLEMLERİ

- Streptomisin, özellikle penisiline dayanıklı bakterilere karşı yararlı bir antibiyotiktir. Streptomisinin yapısı Altbölüm 22.17'de gösterilmektedir.
 - Streptomisinin yapısındaki stereomerkezlerin hepsini belirleyiniz.
 - Streptomisindeki her bir stereomerkezin konfigürasyonu için uygun (*R*) veya (*S*) tanımını yapınız.
- D-Galaktitol galaktosemia hastalığında üretilen toksik maddelerden biridir. D-Galaktitolün yüksek düzeyde birikimi katarakt oluşumuna neden olur. D-Galaktitol için Fischer izdüşümü aşağıdadır.



- D-Galaktitol için üç boyutlu bir yapı çizin.
 - D-Galaktitolün ayna görüntüsünü çizin ve Fischer izdüşüm formülünü yazınız.
 - D-Galaktitol ve onun ayna görüntüsü arasındaki stereokimyasal ilişki nedir?
- Kortizon, adrenal korteksten izole edilen doğal bir steroidtir. İltihap önleyici özelliklere sahiptir ve çeşitli rahatsızlıkları tedavi amacıyla kullanılır (örneğin yaygın deri hastalıkları için). Kortizonun yapısı Altbölüm 23.4D'de gösterilmektedir.
 - Kortizondaki stereomerkezlerin hepsini işaretleyiniz.
 - Kortizondaki her bir stereomerkezin konfigürasyonu için uygun (*R*)- veya (*S*) tanımını yapınız.



İyonik Tepkimeler–Alkil Halojenürlerin Nükleofilik Yer Değiştirme ve Ayrılma Tepkimeleri

Organik Kimya İle Bakteri Hücre Duvarlarının Parçalanması

Tabiatın mükemmel kimyacıları olan enzimler, canlılarda meydana gelen pek çok tepkimeleri katalizlerler. Enzimler genetik bilginin akışı olan metabolik tepkimeleri ve biyolojik yapıyı sağlayan moleküllerin sentezlerini katalizlerler. Enfeksiyon ve hastalıklara karşı savunmamıza yardım ederler. Enzimle gerçekleşen pek çok tepkimenin mekanizması aydınlatılmış olmasına rağmen, canlı organizmalarında gerçekleşen enzim tepkimelerinin ancak çok azının mekanizması bilinmektedir. Bununla birlikte, enzimler tarafından katalizlenen tüm tepkimelerin, kimyasal etkinlik mantığına uygun olarak gerçekleştiği kabul edilir. Enzim tepkimelerinin mekanizmaları, temelde organik kimyada öğrendiğimiz tepkimelerinkine benzer. Lizozimin etkisi buna örnek gösterilebilir.

Lizozim, burun akıntısında bulunan ve bakteri duvarlarını parçalamak suretiyle enfeksiyonla savaşan bir enzimdir. Lizozim, bakteri hücre duvarlarının moleküler yapısı içinde artı yüklü kararsız bir karbon ara ürünü (karbokasyon olarak adlandırılan) oluşturan bir mekanizma kullanır. Lizozim, kendi yapısındaki eksi yüklü bir kısmı bu karbokasyona vererek onu kararlı kılar. Bu etkileşim, hücre duvarının yarılmasını kolaylaştırır, fakat lizozimin kendisi, hücre duvarındaki karbokasyon ara ürününe bağlanmaz. Karbokasyon ara ürünlerinin oluşumu, bir çok organik kimya tepkimesinde önemli bir basamaktır. Bu tepkimelerden biri de tek molekülli nükleofilik yer değiştirme (S_N1) olarak adlandırılır ve mekanizmasını bu bölümde inceleyeceğimiz önemli tepkimelerden biridir. (Altbölüm 24.10'da lizozim mekanizmasını yeniden ayrıntılı olarak göreceğiz.)

6.1 GİRİŞ

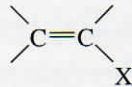
Alkil halojenürün halojen atomu sp^3 -melezleşmiş bir karbon atomuna bağlıdır. Bu yüzden, karbon atomu etrafındaki grupların düzenlenmesi genellikle düzgün dörtyüzlüdür. Halojen atomlarının karbondan daha elektronefatif olmaları nedeniyle, alkil halojenürlerin karbon-halojen bağı *kutuplaşmıştır* (*polarlanmıştır*); karbon atomu kısmî bir artı yük, halojen atomu da kısmî bir eksi yük taşır.



Periyodik çizelgede yukarıdan aşağıya doğru inildildiğinde, halojen atomunun büyüklüğü artar: flor atomu en küçük ve iyot atomu ise en büyüktür. Sonuç olarak, periyodik çizelgede aşağıya doğru indikçe karbon-halojen bağının uzunluğu da artar (Çizelge 6.1).

Laboratuvarda ve endüstride alkil halojenürler, nispeten apolar olan bileşikler için çözücü olarak, ve pek çok bileşiğin sentezi için de çıkış maddeleri olarak kullanılırlar. Bu bölümde öğreneceğimiz gibi, bir alkil halojenürün halojen atomu kolaylıkla başka bir grupla yer değiştirebilir ve bir karbon zinciri üzerindeki bir halojen atomunun varlığı, aynı zamanda bize, bir çoklu bağ elde etme imkanı da sunar.

Yapısında sp^2 -melezleşmiş karbona bağlı bir halojen atomu olan bileşikler **vinilik halojenürler** veya **fenil halojenürler** olarak adlandırılırlar. $CH_2=CHCl$ bileşiğinin yaygın adı **vinil klorür**dür ve $CH_2=CH-$ grubuna yaygın olarak **vinil grubu** denir. Bu yüzden, *vinilik halojenür*, genel bir terimdir ve yapısında başka bir karbonla ikili bağ yapan bir karbon atomuna bağlı olarak bir halojen atomu içeren bileşikler için de kullanılır. *Fenil halojenürler*, halojen atomunun bir benzen halkasına bağlı olduğu bileşiklerdir (Altbölüm 2.5B). Fenil halojenürler, daha sonra inceleyeceğimiz ve **aril halojenürler** olarak adlandırılan oldukça geniş bir bileşik grubunun içinde yer alır.



Bir vinilik halojenür



Bir fenil halojenür ya da aril halojenür

Alkil halojenürlerle birlikte bu bileşikler, basitçe **organik halojenürler** veya **organohalojen bileşikler**i olarak bilinen geniş bir bileşik grubu oluşturlar. Daha sonra öğ-

Çizelge 6.1 Karbon-Halojen Bağ Uzunlukları

| Bağ | Bağ Uzunluğu (Å) |
|-----------|------------------|
| CH_3-F | 1,39 |
| CH_3-Cl | 1,78 |
| CH_3-Br | 1,93 |
| CH_3-I | 2,14 |

| |
|----------------------------|
| 6.1 Giriş |
| 6.2 Organik |
| Halojenürlerin Fiziksel |
| Özellikleri |
| 6.3 Nükleofilik Yer |
| Değiştirme Tepkimeleri |
| 6.4 Nükleofiller |
| 6.5 Ayrılan Gruplar |
| 6.6 Nükleofilik Yer |
| Değiştirme Tepkimesinin |
| Kinetiği: S_N2 Tepkimesi |
| 6.7 S_N2 Tepkimesinin |
| Mekanizması |
| 6.8 Geçiş Hali Teorisi: |
| Serbest Enerji |
| Diyagramları |
| 6.9 S_N2 |
| Tepkimelerinin |
| Stereokimyası |
| 6.10 Hidroksit İyonu İle |
| ter-Bütıl Klorürün |
| Tepkimesi: S_N1 |
| Tepkimesi |
| 6.11 S_N1 Tepkimesinin |
| Mekanizması |
| 6.12 Karbokasyonlar |
| 6.13 S_N1 |
| Tepkimelerinin |
| Stereokimyası |
| 6.14 S_N1 ve S_N2 |
| Tepkimelerinin Hızlarını |
| Etkileyen Etkenler |
| 6.15 Organik Sentezler: |
| S_N2 Tepkimeleri İle |
| Fonksiyonel Grup |
| Dönüşümleri |
| 6.16 Alkil |
| Halojenürlerin Ayrılmaya |
| Tepkimeleri |
| 6.17 $E2$ Tepkimesi |
| 6.18 $E2$ Tepkimesi |
| 6.19 Ayrılmaya karşı |
| Yer Değiştirme |

reneceğimiz gibi vinilik ve aril halojenürlerin kimyası, alkil halojenürlerden oldukça farklıdır ve bu bölümde biz dikkatimizin çoğunu alkil halojenürler üzerinde toplayacağız.

6.2 ORGANİK HALOJENÜRLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Alkil ve aril halojenürlerin çoğu, su içerisinde çok küçük bir çözünürlüğe sahiptir, fakat tahmin edebileceğimiz gibi, birbiri ile ve kısmen apolar olan diğer çözücülerle karışabilirler. Diklorometan (CH_2Cl_2 , *metilen klorür* olarak da adlandırılır), triklorometan (CHCl_3 , *kloroform* olarak da adlandırılır) ve tetraklorometan (CCl_4 , *karbon tetraklorür* olarak da adlandırılır), genellikle apolar ve orta derecede polar bileşikler için çözücü olarak kullanılırlar. CHCl_3 ve CCl_4 dahil pek çok kloroalkan birikebilen bir zehirliliğe sahiptir ve kanser yapıcıdır, bundan dolayı çeker ocak içerisinde ve büyük bir dikkatle kullanılmalıdır.

Metil iyodür (kn 42°C) oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta sıvı olan tek monohalo-metandır. Etil bromür (kn 38°C) ve etil iyodürün (kn 72°C) ikisi de sıvıdır, fakat etil klorür (kn 13°C) bir gazdır. Propil klorürler, bromürler ve iyodürlerin hepsi sıvıdır. Genelde daha fazla karbonlu alkil klorür, bromür ve iyodürlerin hepsi sıvıdır ve benzer molekül kütleli alkanlarınkine yakın kaynama noktalarına sahiptir.

Bununla birlikte, polifloroalkanlar genelin dışında düşük kaynama noktasına sahiptirler (Altbölüm 2.14D). Heksafloroetan [C_2F_6], dekanınkine [$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$] yakın molekül külesine sahip olmasına rağmen çok daha düşük sıcaklıkta kaynar, (dekan, mk = 114, kn 174°C; hekzafloroetan, mk = 138, kn 174°C).

Çizelge 6.2 çok kullanılan bazı organik halojenürlerin fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 6.2 Organik Halojenürler

| Grup | Florür | | Klorür | | Bromür | | İyodür | |
|------------------------------------|---------|--------------------------------|---------|--------------------------------|---------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| | kn (°C) | Yoğunluk (g mL ⁻¹) | kn (°C) | Yoğunluk (g mL ⁻¹) | kn (°C) | Yoğunluk (g mL ⁻¹) | kn (°C) | Yoğunluk (g mL ⁻¹) |
| Metil | -78,4 | 0,84 ⁶⁰ | -23,8 | 0,92 ²⁰ | 3,6 | 1,73 ⁰ | 42,5 | 2,28 ²⁰ |
| Etil | -37,7 | 0,72 ²⁰ | 13,1 | 0,91 ¹⁵ | 38,4 | 1,46 ²⁰ | 72 | 1,95 ²⁰ |
| Propil | -2,5 | 0,78 ⁻³ | 46,6 | 0,89 ²⁰ | 70,8 | 1,35 ²⁰ | 102 | 1,74 ²⁰ |
| İzopropil | -9,4 | 0,72 ²⁰ | 34 | 0,86 ²⁰ | 59,4 | 1,31 ²⁰ | 89,4 | 1,70 ²⁰ |
| Bütil | 32 | 0,78 ²⁰ | 78,4 | 0,89 ²⁰ | 101 | 1,27 ²⁰ | 130 | 1,61 ²⁰ |
| sek-Bütil | | | 68 | 0,87 ²⁰ | 91,2 | 1,26 ²⁰ | 120 | 1,60 ²⁰ |
| İzobütil | | | 69 | 0,87 ²⁰ | 91 | 1,26 ²⁰ | 119 | 1,60 ²⁰ |
| ter-Bütil | 12 | 0,75 ¹² | 51 | 0,84 ²⁰ | 73,3 | 1,22 ²⁰ | 100 boz ^a | 1,57 ⁰ |
| Pentil | 62 | 0,79 ²⁰ | 108,2 | 0,88 ²⁰ | 129,6 | 1,22 ²⁰ | 155 ⁷⁴⁰ | 1,52 ²⁰ |
| Neopentil | | | 84,4 | 0,87 ²⁰ | 105 | 1,20 ²⁰ | 127 boz ^a | 1,53 ¹³ |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-$ | -72 | 0,68 ²⁶ | -13,9 | 0,91 ²⁰ | 16 | 1,52 ¹⁴ | 56 | 2,04 ²⁰ |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ | -3 | | 45 | 0,94 ²⁰ | 70 | 1,40 ²⁰ | 102-103 | 1,84 ²² |
| C_6H_5- | 85 | 1,02 ²⁰ | 132 | 1,10 ²⁰ | 155 | 1,52 ²⁰ | 189 | 1,82 ²⁰ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ | 140 | 1,02 ²⁵ | 179 | 1,10 ²⁵ | 201 | 1,44 ²² | 93 ¹⁰ | 1,73 ²⁵ |

^a boz, "bozunur"un kısaltması olarak kullanılmıştır.

6.3 NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME TEPKİMELERİ

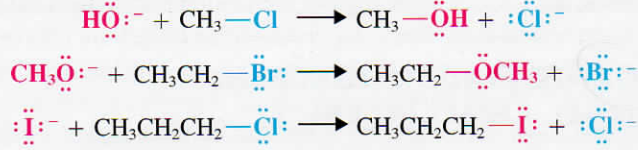
Aşağıda verilen genel tepkimeye benzer birçok tepkime vardır.





Altbölüm 6.15'te biyolojik nükleofilik yer değiştirme tepkimeleriyle ilgili örnekler göreceğiz.

Aşağıda bazı örnekler verilmiştir:



Bu tip bir tepkimede, **ortaklaşılma** bir elektron çiftine sahip bir tür olan **nükleofil**, bir alkil halojenür (**substrat**) ile bir halojen süstitüentiyle yer değiştirmek üzere tepkimeye girer. Bir **yer değiştirme tepkimesi** meydana gelir ve ayrılan grup olarak adlandırılan halojen süstitüenti, bir halojenür iyonu olarak çıkar. Böyle bir yer değiştirme tepkimesi, bir nükleofil tarafından başlatıldığı için, **nükleofilik yer değiştirme tepkimesi** olarak adlandırılır.

Nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde, substratın karbon-halojen bağı **heterolitik** olarak kırılır ve nükleofilin ortaklaşılma elektron çifti, karbon atomuna bağlı yeni bir bağ oluşturmak üzere kullanılır.



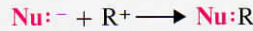
Bu bölümde daha sonra cevaplandıracağımız sorulardan birisi de şudur: Karbon halojen bağı ne zaman kırılır? Karbon halojen bağının kırılmasıyla nükleofil ve karbon arasındaki bağ oluşumu aynı anda mı olur?



Yoksa, önce karbon-halojen bağı mı kırılır?



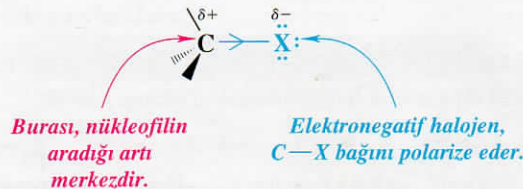
Ve daha sonra



tepkimesi mi olur? Bu sorunun cevabının, esas olarak alkil halojenürün yapısına bağlı olduğunu göreceğiz.

6.4 NÜKLEOFİLLER

Nükleofil, artı merkez arayan bir reaktiftir. (Nükleofil kelimesi, atomun artı kısmı olan *nucleus* ile, seven anlamına gelen Yunanca *philos* kelimesinden gelir.) Bir nükleofil alkil halojenür ile tepkimeye girdiğinde, nükleofilin aradığı artı merkez, halojen atomu taşıyan karbon atomudur. Elektronegatif halojen, karbon-halojen bağı elektronlarını kendi yönüne doğru çektiğinden, karbon atomu kısmî bir artı yük taşır (Altbölüm 2.4).



Bu bölümde renkli olarak yazılmış tepkimelerde nükleofili belirtmek için kırmızı, ayrılan grubu belirtmek için mavi kullanacağız.



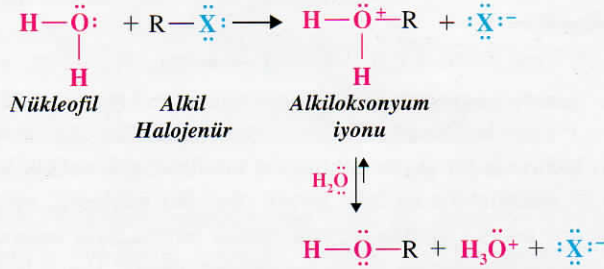
Altbölüm 3.2C'deki "Zıt Yüklerin Çekimi"ni yeniden inceleyebilirsiniz.

Nükleofil, en azından ortaklaşmamış bir elektron çifti içeren bir eksi iyon veya nötr bir moleküldür. Örneğin, hidroksit iyonu ve su moleküllerinin her ikisi de alkil halojenürlerle alkoller oluşturmak üzere tepkimeye girerler. Bu tepkimelerde hidroksit iyonu ve su molekülleri nükleofil olarak davranırlar.

Bir Alkil Halojenürün Hidroksit İyonu ile Nükleofilik Yer Değiştirmesi İçin Genel Bir Tepkime



Bir Alkil Halojenürün Su ile Nükleofilik Yer Değiştirmesi için Genel Bir Tepkime



En son tepkimede ilk ürün bir alkiloksanyum iyonudur, $\text{R}-\ddot{\text{O}}^+-\text{H}$, ve bu iyon daha sonra bir alkol oluşturmak üzere protonunu bir su molekülüne verir.

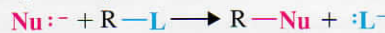
Aşağıdaki tepkimeleri net iyonik tepkimeler olarak yazınız ve her bir tepkimede nükleofil, substrat ve ayrılan grubu gösteriniz.

Problem 6.1

- (a) $\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{NaI}$
- (b) $\text{NaI} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{NaBr}$
- (c) $2 \text{CH}_3\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{CCl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{Cl}^-$
- (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{NaBr}$
- (e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Br}$

6.5 AYRILAN GRUPLAR

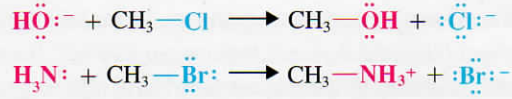
Nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde substrat olarak yalnızca alkil halojenürler rol almazlar. Aynı şekilde tepkime verebilen başka bileşikler de daha sonra göreceğiz. Nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde substrat olarak rol alabilmek için molekülün iyi bir **ayrılan gruba** sahip olması gerekir. Alkil halojenürlerde ayrılan grup, halojenür iyonu olarak ayrılan bir halojen süstitüentidir. *Süstitüentin iyi bir ayrılan grup olabilmesi için, ayrıldığında kararlı hale gelebilmesi, zayıf bazik özellikte bir molekül veya iyon olması gerekir* (Bunun niçin böyle olduğunu Altbölüm 6.14E'de göreceğiz.) Halojenür iyonları, nispeten kararlı ve çok zayıf bazik özellikte olmaları nedeniyle iyi ayrılan gruplardır. Başka gruplar da iyi ayrılan grup olarak davranabilir. Ayrılan gruplar **L** ile [L, İngilizce "leaving" kelimesinin ilk harfi] gösterilerek nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri daha genel bir eşitlikle yazılabilir.



ya da



Özel Örnekler

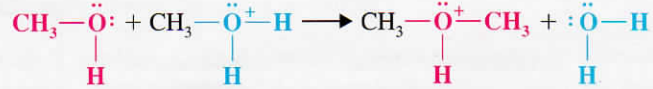


Daha sonra, substrat formal yükünün pozitif olduğu ve aşağıdakine benzer şekilde yürüyen tepkimeleri göreceğiz.



Bu durumda, ayrılan grup bir elektron çiftiyle koptuğundan, formal yükü sıfır olacaktır.

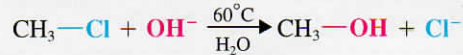
Özel Örnekler



Mekanizmaları hakkında bir şeyler bildiğimiz takdirde, nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri daha iyi anlaşılabilir ve daha yararlı olur. Bir nükleofil, ayrılan grubun yerini nasıl alır? Tepkime tek bir adımda mı olur, yoksa birden fazla basamakta mı gerçekleşir? Çok basamaklı tepkimelerde ne tip ara ürünler oluşur? Hangi basamak hızlı, hangi basamak yavaştır? Bu sorulara cevap vermek için, bu kimyasal tepkimelerin hızları hakkında bazı şeyleri bilmemiz gerekir.

6.6 BİR NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME TEPKİMESİNİN KİNETİĞİ: S_N2 TEPKİMESİ

Bir tepkimenin hızının nasıl ölçüldüğünü anlamak için gerçek bir örneği, sulu çözeltide metil klorür ile hidroksit iyonu arasında meydana gelen tepkimeyi ele alalım.



Metil klorür, suda fazla çözünmemesine rağmen, çözünürlüğü kinetik inceleme yapma imkanı verecek yeterliliktedir. Sulu çözeltiye sodyum hidroksit ilave edilerek hidroksit iyonu oluşturulabilir. Tepkime hızlarının sıcaklığa bağlı olduğu bilindiğinden, tepkime belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilir (Alt bölüm 6.8).

Tepkime hızı, deneysel olarak, çözelti içerisindeki metil klorür veya hidroksit iyonunun *tükenme* hızı ölçülerek yapılabileceği gibi, çözelti içerisinde metanol veya klorür iyonunun *oluşma* hızı ölçülerek de yapılabilir. Bu ölçümlerin herhangi birini, tepkime başladıktan kısa bir süre sonra, tepkime karışımından küçük bir örnek alarak ve CH₃Cl veya OH⁻ ya da CH₃OH veya Cl⁻ derişimlerini analiz ederek yapabiliriz. Bizim burada ilgilendiğimiz, *başlangıç hızları* olacaktır: çünkü zaman geçtikçe reaktantların derişimleri de değişecektir. Reaktantların başlangıç derişimlerini de bildiğimizden (çünkü çözeltiyi hazırlarken ölçmüştük), çözelti içindeki reaktantların harcanma hızlarını veya çözelti içinde ürünlerin oluşum hızlarını hesaplamak kolay olacaktır.

Sıcaklığı aynı tutup reaktantların başlangıç derişimlerini değiştirerek bunun gibi birkaç deney daha yapılır. Çizelge 6.3 elde edilen bazı sonuçları göstermektedir.

Deney sonuçları incelendiğinde, tepkime hızının metil klorür derişimine ve hidroksit iyonu derişimine bağlı olduğu görülür. 2. Deneyde, metil klorür derişimini iki katı

Çizelge 6.3 60°C da CH₃Cl ile OH⁻ Tepkimesinin Hız İncelemesi

| Deney Numarası | Başlangıç [CH ₃ Cl] | Başlangıç [OH ⁻] | Başlangıç Hızı [mol L ⁻¹ s ⁻¹] |
|----------------|--------------------------------|------------------------------|---|
| 1 | 0,0010 | 1,0 | 4,9 × 10 ⁻⁷ |
| 2 | 0,0020 | 1,0 | 9,8 × 10 ⁻⁷ |
| 3 | 0,0010 | 2,0 | 9,8 × 10 ⁻⁷ |
| 4 | 0,0020 | 2,0 | 19,6 × 10 ⁻⁷ |

na çıkardığımızda, hız da *iki kat* artmaktadır. 3. Deneyde, hidroksit iyonu derişimini iki katına çıkardığımızda, hız da *iki katına* çıkmaktadır. 4. Deneyde ise her iki derişimi iki katına çıkardığımızda, hız da bunun üssü kadar, yani *dört kat* artmaktadır.

Bu sonuçlar, bir orantı ile ifade edilebilir:

$$\text{Hız} \propto [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{OH}^-]$$

Bu orantıya, hız sabiti olarak adlandırılan bir orantı sabiti (*k*) dahil edilmek suretiyle, aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

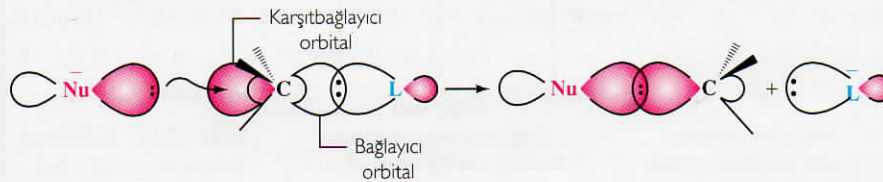
$$\text{Hız} = k[\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{OH}^-]$$

Bu sıcaklıkta, bu tepkime için hız sabitini, $k = 4,9 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak buluruz. (Kendiniz de hesaplama yaparak bunun doğruluğunu kanıtlayınız.)

Bu tepkimeye **toplam ikinci dereceden** tepkime denir*. Bundan dolayı mantıksal olarak, *tepkimenin olması için bir metil klorür molekülü ve bir hidroksit iyonunun bir-biriyle çarpışması gerektiği sonucu çıkarılabilir*. Bu tepkimenin **iki moleküllü** (bimoleküler) olduğunu da söyleyebiliriz. (*İki moleküllü*, hızın ölçüldüğü basamakta iki türün yer aldığı anlamına gelir.) Bu tip bir tepkimeye, S_N2 tepkimesi denir. **S_N2, Süstitüs-yon (yer değiştirme), Nükleofilik, iki moleküllü** anlamına gelir.

6.7 S_N2 TEPKİMESİNİN MEKANİZMASI

S_N2 Tepkimesi için—1937’de Edward D. Hughes ve Sir Christopher Ingold tarafından teklif edilen—bir modern mekanizma aşağıda verilmiştir.



Bu mekanizmaya göre, nükleofil, ayrılan grubu taşıyan karbona **arka taraftan**; yani, ayrılan grubun tam zıt yönünden yaklaşır. Nükleofilin elektron çiftini bulunduran orbi-

* Genelde bir tepkimenin toplam derecesi, hız eşitliğindeki a ve b üslerinin toplamına eşittir.

$$\text{Hız} = k[\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

Örneğin, başka bir tepkimede şöyle bulmuşsak,

$$\text{Hız} = k[\text{A}]^2 [\text{B}]$$

o zaman biz bu tepkimenin [A] ya göre ikinci dereceden, [B] ye göre birinci dereceden ve toplam olarak üçüncü dereceden olduğunu söyleyeceğiz.



London University College’den Ingold (yukarıda) ve Hughes bu alanın öncüleridir. Günümüzdeki nükleofilik yer değiştirme ve ayrılma tepkimeleri anlayışı, onların çalışmalarının oluşturduğu temel üzerine kurulmuştur.



S_N2 Tepkimelerinde Orbitaller



S_N2 Mekanizması

tal, ayrılan grubu taşıyan karbon atomunun boş (karşıtbağlayıcı) orbitali ile örtüşmeye başlar. Tepkime ilerlerken, nükleofil ve karbon atomu arasındaki bağ güçlenir, karbon atomu ile ayrılan grup arasındaki bağ zayıflar. Bu olurken, karbon atomunun konfigürasyonu da içerden dışarıya doğru çıkar yani *tersine döner** (*devrilir*) ve ayrılan grup dışarı itilir. Nükleofil ile karbon atomu arasında bağ oluşumu, ayrılan grupla karbon atomu arasındaki bağın kırılması için gerekli enerjinin çoğunu sağlar. Biz bu mekanizmayı, aşağıdaki “S_N2 Tepkimesi İçin Bir Mekanizma” kutusunda gösterildiği şekilde, metil klorür ve hidroksit iyonu ile gösterebiliriz.

S_N2 Tepkimesi İçin Hughes-Ingold mekanizması yalnızca bir basamak içerir. Herhangi bir ara ürün yoktur. Tepkime, **geçiş hali** denilen ve atomların kararsız bir düzenlenmesinin oluşumuyla yürür.

Geçiş hali, atomların kısa süreli bir düzenlenmesidir ve nükleofil ile ayrılan grubun her ikisi de atağa uğramış karbon atomuna kısmi olarak bağlıdır. Geçiş halinin hem nükleofil (örneğin, bir hidroksit iyonu) hem de substratın (örneğin, metil klorürün bir molekülü) her ikisini birden ihtiva etmesi nedeniyle, bu mekanizma, ikinci derece tepkime kinetiği gözlememize neden olur. (Çünkü, bağ oluşumu ve bağ kırılması tek bir geçiş halinde ve aynı anda meydana gelir, S_N2 tepkimesi *uyumlu tepkime* olarak adlandırılan tepkimelerin bir örneğidir.)

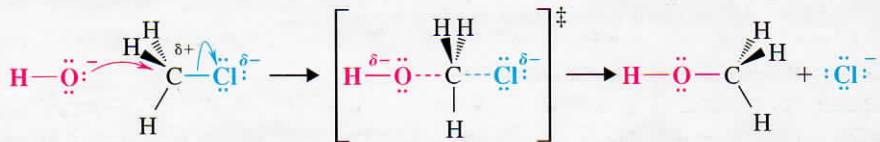
Geçiş hali son derece kısa süreli bir oluşumdur. Moleküler bir titreşim için gerekli süre olan 10⁻¹² saniye gibi kısa bir sürede olur. Bir kimyasal tepkimede geçiş halinin yapısı ve enerjisi oldukça önemlidir. Bu yüzden bu konuya Altbölüm 6.8’de yeniden döneceğiz.

S_N2 Tepkimesi için Bir Mekanizması

Tepkime:



Mekanizma:



Negatif hidroksit iyonu, elektron çiftini, kısmi pozitif olan karbon atomuna arka taraftan iter. Klor, elektron çiftiyle beraber, bağlı olduğu karbondan ayrılmaya başlar.

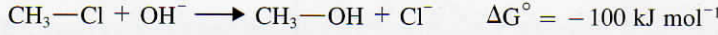
Geçiş halinde, oksijenle karbon atomu arasındaki bağ kısmen oluşmuş ve karbon ile klor arasındaki bağ kısmen kırılmıştır. Karbon atomunun konfigürasyonu tersine çevrilmeye başlamıştır.

Şimdi, oksijen ile karbon atomu arasındaki bağ oluşmuş ve klor ayrılmıştır. Karbonun konfigürasyonu tersine çevrilmiştir.

* Buna benzeyen tepkimelerde ayrılan grubu taşıyan karbonun devrildiği ile ilgili kanıtlar Hughes ve Ingold’un 1937’deki bu konuyla ilgili yaptıkları yayından (makalelerinden) daha önceki yıllarda elde edilmiştir. Böyle bir devrilmenin ilk gözlemi Litvanyalı bir kimyacı olan Paul Walden tarafından 1896’da yapıldı ve bu tür devrilmeler onun anısına **Walden devrilmesi** olarak adlandırılır. S_N2 Tepkimelerinin bu yönünü, Altbölüm 6.9’da inceleyeceğiz.

6.8 GEÇİŞ HALİ TEORİSİ: SERBEST ENERJİ DİYAGRAMLARI

Serbest enerji değişimi negatif (eksi) olan tepkimelere **eksergonik**, serbest enerji değişimi pozitif (artı) olan tepkimelere **endergonik** tepkime denir. Sulu çözeltide metil klorür ile hidroksit iyonu arasında yürüten tepkime son derece eksergoniktir; 60°C'da (333 K), $\Delta G^\circ = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$. (Tepkime aynı zamanda eksotermiktir, $\Delta H^\circ = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$.)



Tepkime için denge sabiti son derece büyüktür:

$$\Delta G^\circ_{\text{denge}} = -2,303 RT \log K_{\text{denge}}$$

$$\log K_{\text{denge}} = \frac{-\Delta G^\circ}{2,303 RT}$$

$$\log K_{\text{denge}} = \frac{-(-100 \text{ kJ mol}^{-1})}{2,303 \times 0,00831 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 333 \text{ K}}$$

$$\log K_{\text{denge}} = 15,7$$

$$K_{\text{denge}} = 5,0 \times 10^{15}$$

Bu kadar büyük bir denge sabiti, tepkimenin tamamlanacağı anlamına gelir.

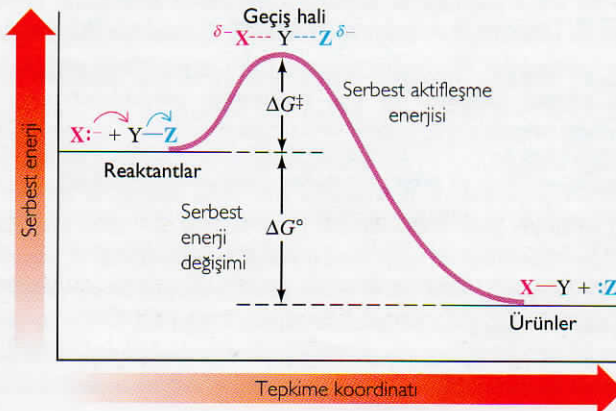
Serbest enerji değişiminin eksi olması nedeniyle, enerji terimi açısından tepkimenin **tepe aşağı** gideceğini söyleyebiliriz. Tepkime ürünleri, reaktantlara göre daha düşük serbest enerji düzeyindedir.

Bununla birlikte, **eğer bir tepkimede kovalent bağ kırılıyorsa**, tepe aşağı gitmeden önce, **reaktantların enerjilerinin ilk önce yukarı doğru çıkması gerektiğini** gösteren önemli deneysel bulgular vardır. Bu durum, tepkimenin eksergonik olması halinde bile geçerlidir.

Biz bunu, tepkimeye giren parçacıkların serbest enerjisini, tepkime koordinatına karşı işaretleyerek grafiksel olarak gösterebiliriz. Böyle bir grafik Şekil 6.1'de verilmektedir. Genelleştirilmiş bir S_N2 tepkimesi örnek olarak seçilmiştir.

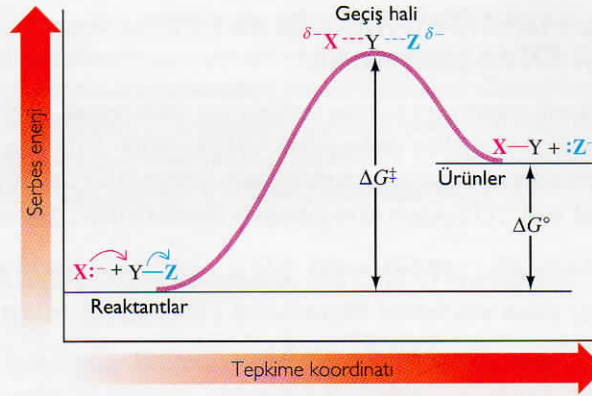
Tepkime koordinatı, tepkimenin ilerlemesini ölçen bir niceliktir. Bu koordinat, reaktantlar ürünlere dönüşürken, bağ düzenleri ve bağ uzunluklarında oluşması gereken değişiklikleri gösterir. Bu örnekte, tepkime ilerlerken Y–Z mesafesi uzadığından, Y–Z mesafesi tepkime koordinatı olarak kullanılabilir.

Şeklimizde (Şekil 6.1), reaktantlar ile ürünler arasında var olan **enerji engelini** görebiliriz. Bu engelin, reaktantların seviyesinden yüksekliği (mol başına kilojul cinsinden) **serbest aktifleşme enerjisi**, ΔG^\ddagger , olarak adlandırılır.



Şekil 6.1 Negatif bir ΔG° ile meydana gelen varsayımsal bir S_N2 tepkimesi için serbest enerji diyagramı.

Şekil 6.2 Pozitif bir ΔG° ile meydana gelen varsayımsal bir S_N2 tepkimesi için serbest enerji diyagramı.



Enerji tepesinin doruk noktası geçiş haline aittir. Reaktantlarla geçiş hali arasındaki serbest enerji farkı, serbest aktifleşme enerjisi, ΔG^\ddagger dir. Reaktantlarla ürünler arasındaki serbest enerji farkı tepkime serbest enerjisi, ΔG° dir. Bizim örneğimiz için, ürünlerin serbest enerji düzeyi reaktantlara göre daha düşüktür. Bir benzetme ile, enerji vadisindeki reaktantların, ürünlerin bulunduğu daha düşük enerji vadisine ulaşmak için, bir enerji tepesini (geçiş halini) geçmek zorunda olduklarını söyleyebiliriz.

Eğer kovalent bağın kırıldığı tepkime, pozitif serbest enerji ile yürürse (Şekil 6.2), serbest aktifleşme enerjisi yine olacaktır. Yani, ürünler reaktantlardan daha büyük bir serbest enerjiye sahipse, geçiş hali daha da yüksek serbest enerjiye sahip olacaktır. (ΔG^\ddagger , ΔG° 'a göre daha büyük olacaktır.) Başka bir deyimle, **yukarı giden** (endergonik) bir tepkimede, daha da yüksek olan enerji tepesi, reaktantların bulunduğu vadi ile ürünlerin bulunduğu daha yüksek vadi seviyesinin arasında yer alır.

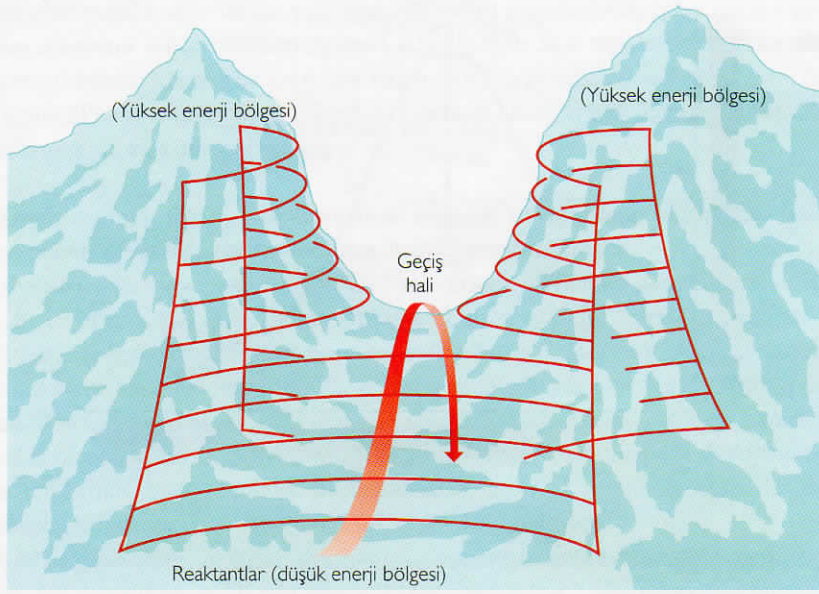
Bir tepkimenin toplam serbest enerji değişimi, entalpi ve entropi bileşenlerini içerdiği gibi (Altbölüm 3.9),

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

serbest aktifleşme enerjisi de benzer bileşenlere sahiptir.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Aktifleşme entalpisi (ΔH^\ddagger), reaktantlarla geçiş halinin bağ enerjileri arasındaki farktır. Aktifleşme entalpisi aslında, geçiş hali için gerekli reaktantları bir araya getirmek ve bağların kısmi olarak kırılmasını sağlamak için gerekli enerjidir. Bu enerjinin bir miktarı, kısmen oluşmuş bağlar sayesinde sağlanabilir. Aktifleşme entropisi (ΔS^\ddagger), reaktantlarla geçiş hali arasındaki entropi farkıdır. Bir çok tepkimenin gerçekleşebilmesi için reaktantların uzayda uygun şekilde yönelmeleri gerekir. (Örneğin, S_N2 tepkimesi için reaktantların uygun konumlarda olması gerekir.) Bu özel yönelim ihtiyacı, geçiş halinin reaktantlara göre daha düzenli ve ΔS^\ddagger 'nin eksi olacağı anlamına gelir. Daha düzenli geçiş halinde, ΔS^\ddagger daha eksi olacaktır. Tepkime koordinatına karşı serbest enerji dağılım grafiği üç boyutlu çizildiğinde geçiş hali, Şekil 6.1 ve 6.2'de gösterildiği gibi bir enerji tepesinin zirvesi değil de dağ geçit noktalarına benzer. (Şekil 6.1 ve 6.2'de görülen çizim, tepkime için üç boyutlu enerji yüzeyleri arasından seçilen iki boyutlu basit bir kısımdır.) Yani, reaktant ve ürünler, dağlar arasında bir enerji

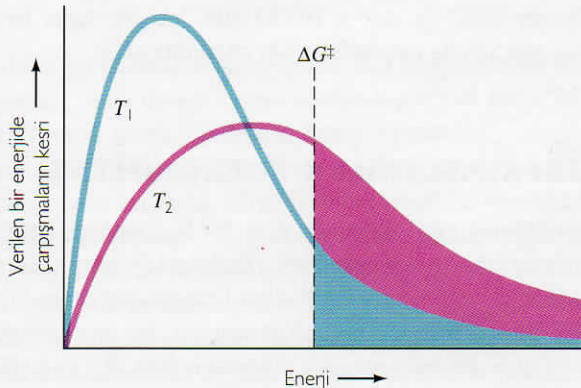


Şekil 6.3 Geçiş hali için bir dağ geçidi benzerliği (İzin alınarak, Leffler, J. E., Grunwald, E., "Rates and Equilibria of Organic Reactions", Wiley: New York, 1963, s. 65'ten uyarlanmıştır.)

engeli vasıtasıyla ayrılıyor gibidir. Reaktanttan ürüne giden sonsuz sayıda pek çok yol olmasına rağmen, geçiş hali, en düşük enerjili yokuşa gerek duyan yolun zirvesindedir. Geçişin geniş veya dar olması, ΔS^\ddagger 'ye bağlıdır. Geniş bir geçiş, tepkimenin meydana gelmesi için reaktantların kısmen pek çok yönelimde (farklı konumda) olabileceği anlamına gelir. Dar bir geçişte ise durum tam tersidir.

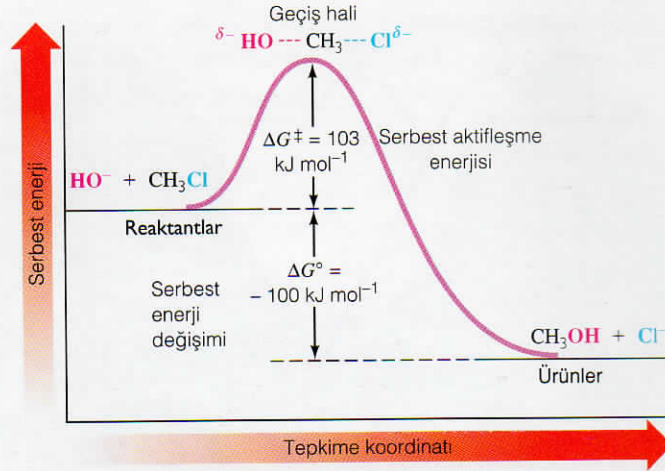
Aktifleşme enerjisinin, ΔG^\ddagger , varlığı, bir çok tepkimenin, daha yüksek sıcaklıkta niçin daha çabuk gerçekleştiğini açıklar. Oda sıcaklığına yakın sıcaklıkta meydana gelen pek çok tepkime için, 10°C 'luk bir sıcaklık artışı, tepkime hızının iki kat artmasına neden olur.

Tepkime hızındaki bu büyük artış, daha yüksek sıcaklıkta moleküller arasındaki çarpışmaların artması ve daha çok sayıda molekülün enerji engelini aşacak duruma gelmesinden kaynaklanır. Verilen bir sıcaklıkta moleküllerin hepsinin kinetik enerjileri aynı değildir. Şekil 6.4, T_1 ve T_2 olarak gösterilen farklı iki sıcaklıkta (birbirinden çok farklı olmayan) çarpışmaları oluşturan enerjilerin dağılımını gösteriyor. Enerjiler farklı sıcaklıklarda dağıldıklarından (eğrilerin altında gösterildiği biçimde) sıcaklıktaki küçük bir miktar artış, yüksek enerjili çarpışmaların sayısında büyük bir artışa neden olur.



Şekil 6.4 İki farklı T_1 ve T_2 ($T_2 > T_1$) sıcaklıklarında enerjilerin dağılımı. Serbest aktifleşme enerjisinden daha büyük enerjiye sahip çarpışmaların sayısı, her bir eğrinin altındaki uygun bir şekilde gölgelendirilmiş alanla gösterilmektedir.

Şekil 6.5 60°C'da metil klorür ile hidroksit iyonu arasındaki tepkime için serbest enerji diyagramı.



S_N2 Çarpışması

Şekil 6.4'te, çarpışan moleküller arasında bir tepkime olması için gerek duyulan en küçük serbest enerji gösterilmiştir. Verilen bir sıcaklıkta, tepkimenin meydana gelmesi için yeterli enerjiye sahip çarpışmaların sayısı, ΔG^\ddagger 'ye eşit veya daha fazla serbest enerjiye sahip molekülleri gösteren eğrinin altındaki alan ile orantılıdır. Düşük sıcaklıkta (T_1) bu sayı son derece küçüktür. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta (T_2), tepkime vermek için yeterli enerjide meydana gelen çarpışmaların sayısı çok daha büyüktür. Sonuçta, birazcık sıcaklık yükselişi, tepkimeye yol açan yeterli enerjideki çarpışmaların sayısında büyük bir artış meydana getirir.

Tepkime hızıyla aktifleşme enerjisinin büyüklüğü arasında önemli bir ilişki vardır. Hız sabiti (k) ile ΔG^\ddagger arasındaki bu ilişki, *üsseldir*.

$$k = k_0 e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

Bu eşitlikte, e , tabii logaritma tabanı olan 2,718'dir ve k_0 ise mutlak hız sabitidir ve bütün geçiş hallerinin ürünleri oluşturabileceği bir hız değerine eşittir. 25°C'da $k_0 = 6.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 'dir. Üssel ilişki nedeniyle, **daha düşük aktifleşme enerjisine sahip bir tepkime, aktifleşme enerjisi yüksek olandan daha hızlı meydana gelir.**

Genel olarak söylemek gerekirse, bir tepkime, 84 kJ mol⁻¹'den daha düşük bir ΔG^\ddagger 'ye sahipse, oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıkta meydana gelir. Eğer ΔG^\ddagger 84 kJ mol⁻¹'den daha büyükse, tepkimenin makul bir hızda yürümesi için ısıtmak gerekecektir.

Metil klorür ile hidroksit iyonu arasındaki tepkime için serbest enerji diyagramı Şekil 6.5'te gösterilmiştir. 60°C'da, $\Delta G^\ddagger = 103 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir, bu değer bu sıcaklıkta tepkimenin ancak birkaç saat içinde tamamlanacağı anlamına gelir.

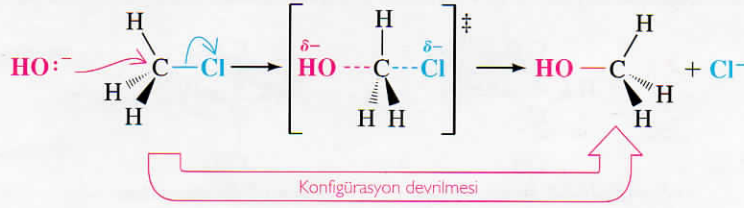
6.9 S_N2 TEPKİMELERİNİN STEROKİMYASI

Daha önce de öğrendiğimiz gibi (Altbölüm 6.7), bir S_N2 tepkimesinde, **nükleofil arka taraftan yani ayrılan gruba tam zıt olan bir yönden atak yapar.** Bu atak biçimi, (aşağıya bakınız), nükleofilik saldırının hedefi olan karbon atomunun konfigürasyonunda bir değişime neden olur. (Bir atomun konfigürasyonu, *bir atom etrafındaki grupların uzayda belirli bir şekilde düzenlenmesidir*, Altbölüm 5.6). Bir değişiklik meydana ge-



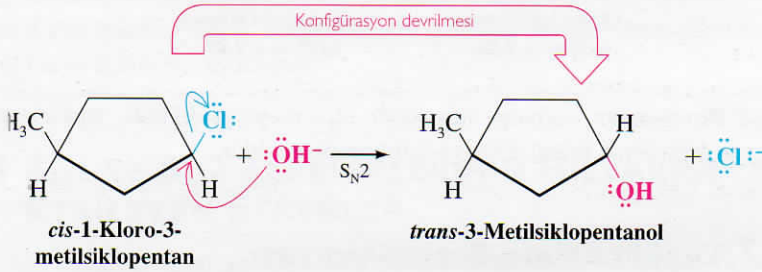
S_N2 Tepkimesinin Stereokimyası

lirken, saldırıya uğrayan karbon atomunun konfigürasyonu, kuvvetli bir rüzgara maruz kaldığında bir şemsiyenin içinin dışına dönmesine benzer şekilde **ters yüz** olur.

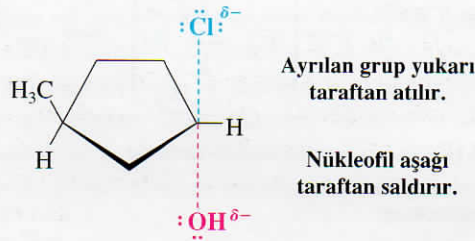


S_N2 tepkimesi için geçiş hali

Ne yazık ki burada, metil klorür gibi bir moleküle, metil klorürün devrilmeye uğramış şeklinin aynı olması nedeniyle, nükleofilin, karbon atomunun konfigürasyonunu tersine çevirdiğini ispatlamanın bir yolu yoktur. Halkalı bir moleküle, örneğin *cis*-1-kloro-3-metilsiklopentan ile, *konfigürasyon devrilmesinin* sonuçlarını görebiliriz. *cis*-1-Kloro-3-metilsiklopentan, hidroksit iyonu ile S_N2 tepkimesi verdiğinde ürün, *trans*-3-metil- siklopentanol'dür. *Hidroksit iyonu, yer değiştiren kloro göre halkanın arka yüzünden bağlanır.*



Muhtemelen, bu tepkime için geçiş hali aşağıda gösterildiği gibidir.



Sandalye konformasyonu yapılarını kullanınız (Altbölüm 4.12) ve *trans*-1-bromo-4-*ter*-bütilsikloheksanın iyodür iyonu ile verdiği tepkimede meydana gelen nükleofilik yer değiştirme tepkimesini gösteriniz (Reaktant ve ürünün en kararlı konformasyonunu gösteriniz.)

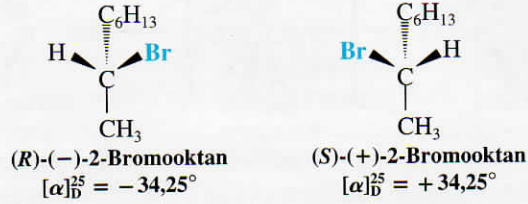
Problem 6.2

S_N2 Tepkimesi, bir *stereomerkezde* meydana geldiğinde halkalı olmayan bir moleküle de konfigürasyon devrilmesini gözleyebiliriz. Burada da yine, S_N2 tepkimelerinin daima konfigürasyon devrilmesine yol açtığını göreceğiz.

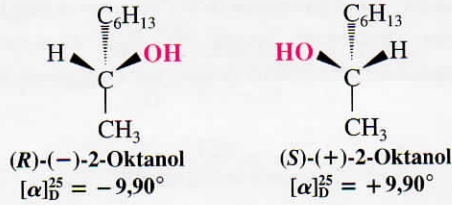


S_N2 Devrilmesi

2-Bromooktan, bir stereomerkez içeren ve bundan dolayı da bir enantiyomer çifti olarak bulunan bir bileşiktir. Bu enantiyomerler, ayrı olarak elde edilebilirler ve aşağıda gösterilen konfigürasyon ve çevirmelere sahip oldukları bilinir.



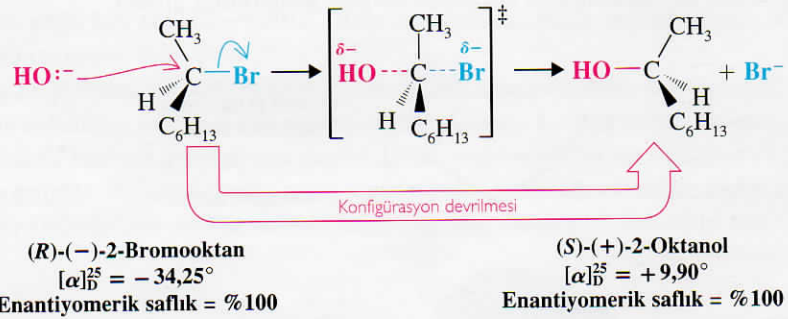
Bir alkol olan 2-oktanol de kiraldır. 2-Oktanol enantiyomerlerinin konfigürasyonları ve çevirmeleri de belirlenmiştir.



(R)-(-)-2-Bromooktan, sodyum hidroksitle tepkimeye girdiğinde, tepkimeden elde edilen tek yer değiştirme ürünü, (S)-(+)-2-bromooktanoldür.

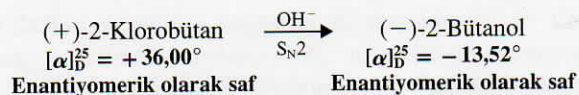
S_N2 Tepkimesinin Stereokimyası

Bu tepkime bir S_N2 tepkimesidir ve tam bir konfigürasyon devrilmesi ile sonuçlanır.



Problem 6.3

➤ Tepkimenin *stereokimyasının* bilinmesi nedeniyle, molekül konfigürasyonları arasında bir ilişki kurmak için stereomerkezdeki bağın kırılmasını içeren S_N2 tepkimeleri kullanılabilir. (a) Aşağıdaki verilere dayanarak, 2-klorobütan enantiyomerlerinin konfigürasyonlarının belirlenmesiyle bunun nasıl doğrulanabileceğini gösteriniz. [(-)-2-Bütanolün konfigürasyonu Altbölüm 5.7C’de verilmiştir.]

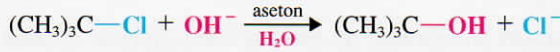


(b) Optikçe aktif (+)-2-klorobütan potasyum iyodür ile aseton içerisinde S_N2 tepkimesine maruz bırakıldığında, elde edilen 2-iyodobütan eksi çevirme gösterir. (–)-2-İyodobütanın konfigürasyonu nedir? (+)-2-İyodobütanınki nedir?

6.10 HİDROKSİT İYONU İLE *TER*-BÜTİL KLORÜRÜN TEPKİMESİ: S_N1 TEPKİMESİ

ter-Bütil klorürün, sodyum hidroksitle su ve aseton karışımı içerisinde verdiği tepkimeden elde edilen kinetik sonuçlar oldukça farklıdır. *ter*-Bütil alkolün oluşma hızı *ter*-Bütil klorürün derişimine bağlıdır, fakat hidroksit iyonunun derişiminden bağımsızdır. *ter*-Bütil klorür derişiminin iki katına çıkarılması tepkime hızını da iki kat artırır. Fakat hidroksit iyonu derişimini (belirli sınırlar içinde) değıştirmenin, kayda değer bir etkisi yoktur. *ter*-Bütil klorür, (hidroksit iyonunun 10⁻⁷ M olduğı) saf su içerisinde, (hidroksit iyonu derişiminin 500.000 kat daha fazla olduğı) 0,05M sulu sodyum hidroksit içerisinde olduğı gibi neredeyse aynı hızda yer değıştirme tepkimesi verir. (Altbölüm 6.11’de, bu tepkimede önemli olan nükleofilin, su molekülü olduğunu göreceğiz.)

Bu yüzden, bu yer değıştirme tepkimesi için hız eşitliğı hem *ter*-bütil klorüre göre hem de toplam olarak birinci derecedendir.



$$\text{Hız} \propto [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

$$\text{Hız} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

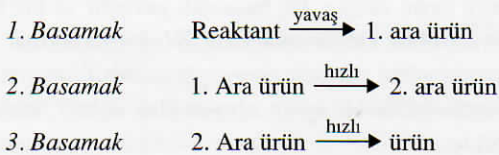
Bundan dolayı, hidroksit iyonunun, tepkime hızını kontrol eden basamağın geçiş halinde yer almadığı ve bu basamakta yer alan moleküllerin yalnızca *ter*-bütil klorür molekülleri olduğı sonucunu çıkarabiliriz. Bu tepkimenin, **bir moleküllü** bir tepkime olduğı söylenir. Bu tip tepkimeleri S_N1 tepkimesi olarak adlandırırız. (**Süstitüsyon, Nükleofilik, bir moleküllü**).

Bir S_N1 tepkimesini mekanizma yönünden nasıl açıklayabiliriz? Mekanizmayı açıklayabilmek için mekanizmanın birden fazla basamaktan meydana gelebileceğini düşünmemiz gerekir. Ancak çok basamaklı tepkimelerde hangi tip kinetik sonuçlar beklenir? Tüm bunları daha ileride inceleyeceğiz.

6.10A Çok Basamaklı Tepkimeler ve Hız-Belirleyici Basamak

Eğer bir tepkime birden çok basamakta oluşuyorsa ve basamaklardan biri diğerlerinin hepsine göre gerçek anlamda çok yavaş ise, o zaman toplam tepkime hızı, esas olarak, bu yavaş basamağın hızına eşit olacaktır. Bu yavaş basamak, bundan dolayı, **hız-sınırlayıcı basamak** veya **hız belirleyici basamak** olarak adlandırılır.

Aşağıdaki gibi çok basamaklı bir tepkimeyi göz önüne alalım:



Bu örnekteki ilk basamağın gerçek anlamda yavaş olduğunu söylediğimizde, ilk basamak için hız sabitinin, ikinci ve üçüncü basamaktaki hız sabitlerine göre çok küçük olduğunu söylemiş oluruz.

$$1. \text{ Basamak} \quad \text{Hız} = k_1[\text{reaktant}]$$

$$2. \text{ Basamak} \quad \text{Hız} = k_2[1. \text{ ara ürün}]$$

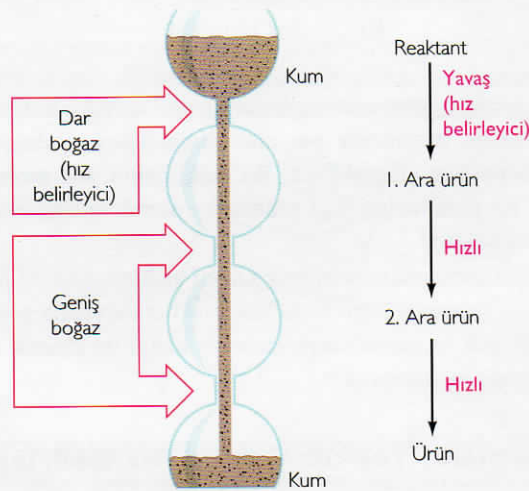
$$3. \text{ Basamak} \quad \text{Hız} = k_3[2. \text{ ara ürün}]$$

$$k_1 \ll k_2 \text{ veya } k_3$$

İkinci ve üçüncü basamakların çok hızlı olduğunu söylediğimizde ise, bu, bu basamakların hız sabitlerinin çok büyük olmaları nedeniyle, eğer bu iki ara ürünün derişimleri yeteri kadar yüksek olursa, kuramsal olarak hızlı bir şekilde tepkime verecekleri anlamına gelir. Gerçekte, ilk basamağın yavaş olması ve 2. ve 3. basamağın 1. basamakla aynı hızda meydana gelmesi nedeniyle ara ürünlerin derişimleri daima çok düşüktür.

Bir benzetme ile bu daha iyi anlaşılabilir. Şekil 6.6 da gösterildiği gibi düzenlenmiş bir kum saati düşünün. En üstteki bölme ile hemen altındaki bölme arasındaki delik, diğer ikisine göre epeyce daha küçüktür. Kumun, kum saatinin üstünden kum saatinin dibine toplam dökülme hızı, kumun bu küçük delikten akma hızı ile sınırlandırılmıştır. Kumun akışındaki bu basamak, çok basamaklı bir tepkimenin hız belirleyici basamağına benzer.

Şekil 6.6 Çok basamaklı bir tepkimenin anlaşılması için tasarlanmış bir kum saati. Toplam hız en yavaş basamak tarafından belirlenmiştir.



6.11 S_N1 TEPKİMESİNİN MEKANİZMASI

ter-Bütil klorürün suyla verdiği tepkimenin mekanizması (Alt bölüm 6.10) görünüşe göre üç basamak içermektedir. İki farklı **ara ürün** oluşur. İlk basamak yavaştır ve hız belirleyici basamaktır. Bu basamakta, bir *ter*-bütil klorür molekülü iyonlarına ayrışır ve *ter*-bütil kationu ile klorür iyonu meydana gelir. Serbest enerji yönünden tepe yukarı gitmesinden ve genellikle son derece endotermik bir işlem olmasından dolayı, karbo-kasyon oluşumu yavaş bir şekilde gerçekleşir.

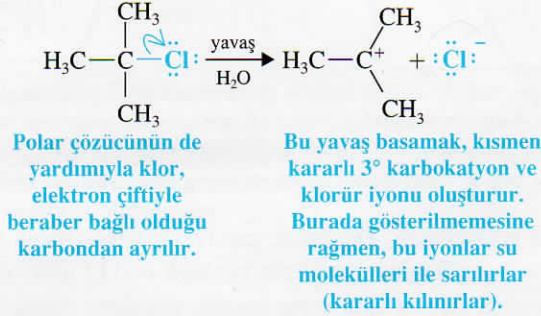
S_N1 Tepkimesi için Bir Mekanizma

Tepkime:

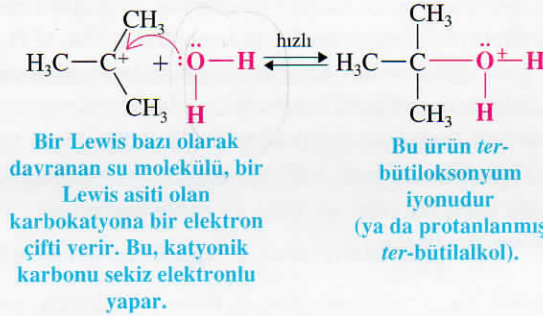


Mekanizma:

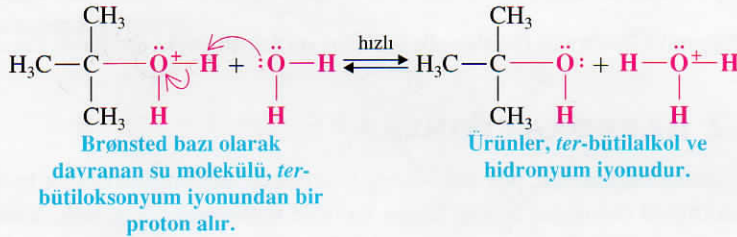
1. Basamak



2. Basamak



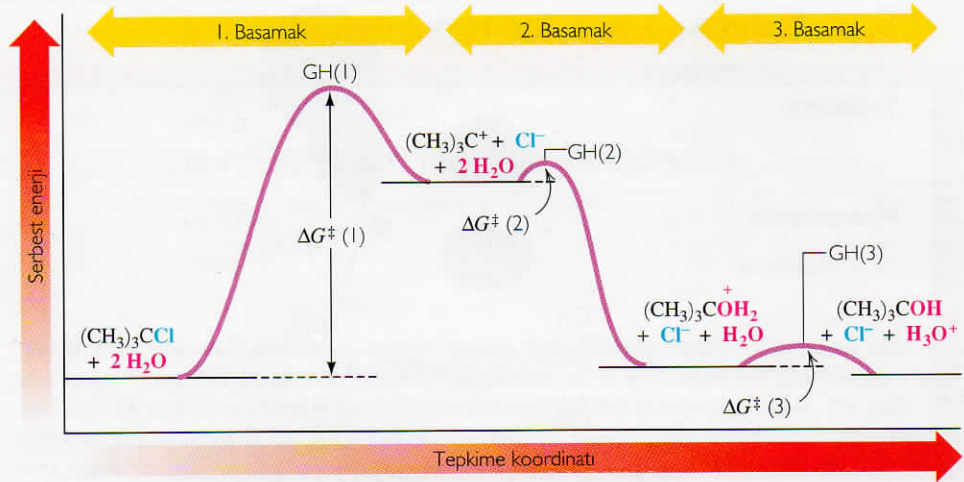
3. Basamak



İkinci basamakta, ara ürün *ter*-bütil katyonu, *ter*-bütiloksonyum iyonu (bir diğer ara ürün) vermek üzere suyla hızlıca tepkime verir; bu ara ürün de, üçüncü basamakta protonunu hızla bir su molekülüne vererek *ter*-bütil alkolü meydana getirir.

İlk basamak, karbon-klor bağının heterolitik kırılmasını gerektirir. Bu adımda başka bir bağ oluşmadığından, son derece endotermik ve aktifleşme enerjisi hayli yüksek olmalıdır. Bu basamak, çözücü, yani suyun iyonlaştırma kabiliyeti nedeniyle, büyük öl-

Şekil 6.7 *ter*-Bütil klorür ile suyun verdiği S_N1 tepkimesi için serbest enerji diyagramı. İlk basamak için serbest aktifleşme enerjisi, $\Delta G^\ddagger(1)$, $\Delta G^\ddagger(2)$ veya $\Delta G^\ddagger(3)$ 'e göre çok büyüktür. GH(1), geçiş hali (1)i gösteriyor, GH(2), geçiş hali (2)'yi vb.

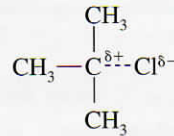


çüde meydana gelmektedir. Deneyler, gaz fazında (her hangi bir çözücünün olmadığı durumda) serbest aktifleşme enerjisinin yaklaşık 630 kJ mol^{-1} olduğunu gösteriyor! Fakat sulu çözeltideki serbest aktifleşme enerjisi çok daha düşük bir değerdir–yaklaşık 84 kJ mol^{-1} . Su molekülleri, oluşan katyon ve anyonları çevreleyip kararlı kılmaktadır (bkz. Altbölüm 2.14E).

İlk basamakta oluşan *ter*-bütil katyonu sarılarak kararlı kılınmasına rağmen, bu durumda dahi son derece etkin bir türdür. Neredeyse oluşuktan hemen sonra, kendisini kuşatan su moleküllerinden biriyle *ter*-bütiloksanyum iyonu, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2^+$, oluşturmak üzere tepkimeye girer. (Belki nadir de olsa hidroksit iyonlarıyla da tepkime veriyor olabilir, fakat su molekülleri çok daha kalabalıktır.)

ter-Bütil klorürün S_N1 tepkimesi için serbest enerji diyagramı Şekil 6.7’de verilmiştir.

S_N1 tepkimesi için önemli geçiş hali, hız belirleyici basamak için geçerli olan geçiş halidir [GH(1)]. Bu geçiş halinde, *ter*-bütil klorürün karbon-klor bağı büyük oranda kırılır ve iyonlar oluşmaya başlar.



Oluşmaya başlayan iyonlar çözücü (su) molekülleriyle sarılarak kararlı kılımlar.

6.12 KARBOKATYONLAR

1920’lerden başlanarak, pek çok iyonik tepkimede, ara ürünler olarak basit alkil katyonlarının ilişkili olduğunu ortaya koyan kanıtlar toplanmaya başlandı. Yine de, son derece kararsız ve yüksek derecede etkin olmaları nedeniyle, 1962’den önce incelenen bütün örneklerde, alkil katyonlar kısa yaşama ömrüne sahip olduklarından doğrudan gözlenemiyorlardı.* Bununla birlikte, 1962’de (şimdi Güney Kaliforniya Üniversitesi’nde bulunan) George A. Olah ve grubu alkil katyonların oldukça kararlı olarak hazırlanabildikleri ortamları ve spektroskopik teknikler kullanılarak gözlenebildikleri deneyleri tanımlayan bir seri makale yayınladılar.

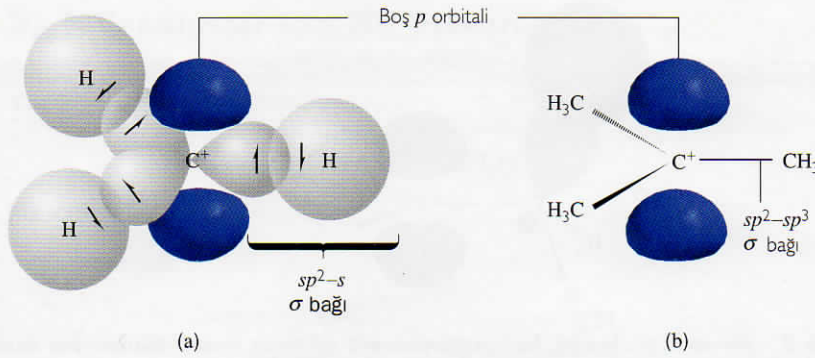
* Daha sonra öğreneceğimiz gibi, aromatik gruplar taşıyan karbokatyonlar çok daha kararlı olabilmektedir; bunlardan biri, çok önce, 1901 yılında incelenmişti.



S_N1 Mekanizması



Olah, çalışmalarından dolayı 1994’te kimya dalında Nobel Ödülü ile ödüllendirildi.



Şekil 6.8 (a) Metil katyonunun biçimlendirilmiş orbital yapısı. Bağlar, karbon atomunun üç tane sp^2 orbitali ile hidrojen atomlarının $1s$ orbitallerinin örtüşmesi ile oluşan sigma (σ) bağlarıdır. p Orbitali boştur. (b) ter-Bütil katyonunun bir kama-cizgi gösterimi. Karbon atomları arasındaki bağlar, metil gruplarının sp^3 orbitalleri ile merkez karbon atomunun sp^2 orbitalleri arasında oluşmuştur.

6.12A Karbokatyonların Yapısı

Dikkate değer deneysel bulgular, **karbokatyonların** yapısının BF_3 gibi **üçgen düzlem** olduğunu göstermektedir (Altbölüm 1.16D). BF_3 'ün üçgen düzlem yapısının sp^2 melezleşme temeline dayandırıldığı gibi, karbokatyonlardaki yapı da benzer şekilde açıklanabilir (Şekil 6.8).

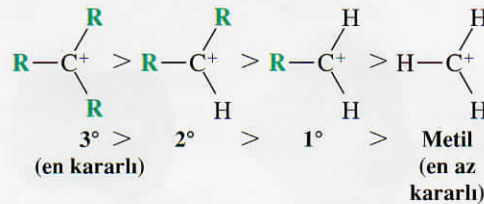
Bir karbokatyonun merkez karbon atomunda elektron eksikliği vardır; çünkü dış enerji düzeyinde altı elektronu bulunmaktadır. Şekil 6.8'de görülen modelimizde, altı elektron, hidrojen atomları veya alkil grupları ile sigma kovalent bağlarını yapmak için kullanılmıştır. p Orbitali elektronca boştur.



Karbokatyon yapısının bilinmesi, tepkime işleminin türünü anlamak için önemli bir araçtır.

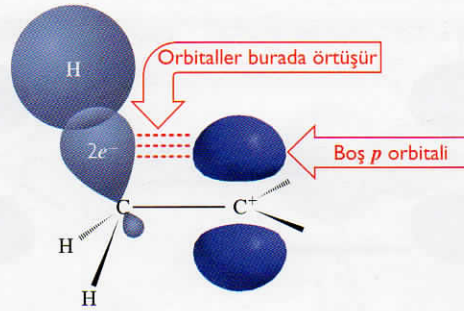
6.12B Karbokatyonların Bağlı Kararlılıkları

Deneysel sonuçların büyük kısmı, karbokatyon kararlılığının, artı yükü taşıyan üç bağlı karbon atomuna bağlı olan alkil gruplarının sayısı ile bağlantılı olduğunu göstermektedir. Üçüncül karbokatyonlar en kararlı, metil katyonu ise en az kararlı olanıdır. Ayrıntılı kararlılık sırası aşağıdaki gibidir:



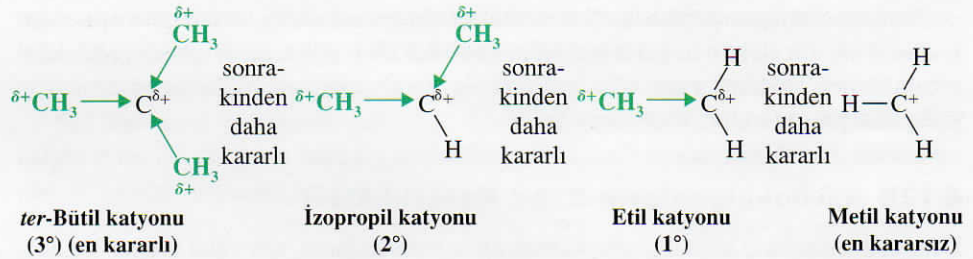
Bağlı karbokatyon kararlılığı

Karbokatyonların bu kararlılık sırası, **yük taşıyan bir sistem, yük dağıldığı veya de-lokalize olduğunda kararlı kılınır** diyen bir fizik yasasına dayalı olarak açıklanabilir. Hidrojenle karşılaştırıldıklarında, alkil grupları **elektron vericidir**. Bu, alkil gruplarının elektron yoğunluğunu artı yükü doğru kaydıracağı anlamına gelir. Karbokatyonun artı atomuna bağlı **alkil grupları**, elektron sağlayarak artı yükü **dağıtırlar**. Bağlı alkil grupları, böyle yaparak artı yükün bir kısmını kendi üzerlerine alırlar ve karbokatyonu kararlı kılarlar. Şekil 6.9'u inceleyerek bunun nasıl olduğunu görebiliriz.



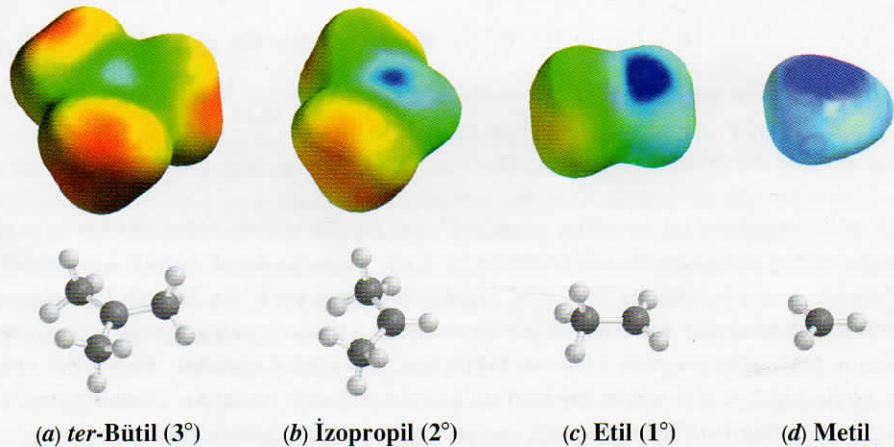
Şekil 6.9 Bir metil grubunun, karbokasyonun artı yükünün kararlı kılınmasına nasıl yardım ettiği. Orbitaller kısmen de olsa örtüştüğünden, metil grubunun karbon-hidrojen bağlarından birindeki elektron yoğunluğu karbokasyonun boş p orbitaline akar. Bu yolla elektron yoğunluğunun kayması, karbokasyonun sp^2 melezleşmiş karbonunu biraz daha az artı yapar ve metil grubunun hidrojenleri artı yükün bir kısmını üzerlerine alır. Bu yolla yükün dağılımı, kararlılığın artmasına yol açar. Bir bağ orbitalinin bu şekilde bir p orbitali ile etkileşimi, hiperkonjugasyon olarak adlandırılır.

ter-Bütil kasyonunda (aşağıya bakınız) elektron verebilecek üç metil grubu merkez karbon atomunu çevreler ve artı yükün dağılmasına yardım eder. İzopropil kasyonunda, yükün dağılmasını sağlayan bağlı metil grubu yalnızca iki tanedir. Etil kasyonunda, bağlı metil grubu sayısı bir, metil kasyonunda ise hiçbir metil grubu yoktur. Sonuç olarak, yük dağılımı ve karbokasyonların kararlılık sırası, bağlı olan metil gruplarının sayısı ile paralellik gösterir.



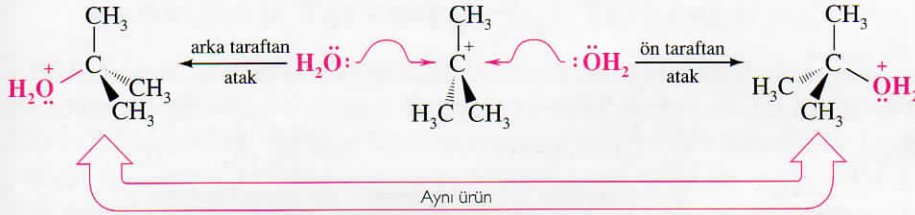
Karbokasyonların bağl kararlılık sırası $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metil}$ şeklindedir. Bu eğilim, bu karbokasyonların elektrostatik potansiyel haritalarında rahatça görülebilmektedir (Şekil 6.10).

Şekil 6.10 (a) *ter*-Bütil (3°), (b) izopropil (2°), (c) etil (1°) ve (d) metil karbokasyonlarının elektrostatik potansiyel haritaları, bu yapılarıdaki artı yükün büyükten küçüğe doğru dağılma (kararlılık) eğilimlerini gösteriyor. Maviğin azalması, artı yükün daha çok dağıldığını göstermektedir. (Doğrudan karşılaştırma yapabilmek amacıyla, yapılar, aynı potansiyel elektrostatik ölçekte çizilmiştir.



6.13 S_N1 TEPKİMELERİNİN STEREOKİMYASI

Bir S_N1 tepkimesinin ilk basamağında oluşan karbokatyon üçgen düzlemsel yapıya sahip olduğundan, bir nükleofille tepkime verdiğinde bu tepkime hem ön yüzden hem de arka yüzden gerçekleşebilir (aşağıya bakınız). *ter*-Bütil katyonuyla olan bir tepkimede, her iki yolla da aynı ürün oluştuğundan sonuç farketmez.



Fakat bazı katyonlarla, iki farklı tepkime olasılığından dolayı farklı ürünler oluşur. Aşağıda bu nokta üzerinde duracağız.

6.13A Rasemleşme İçeren Tepkimeler

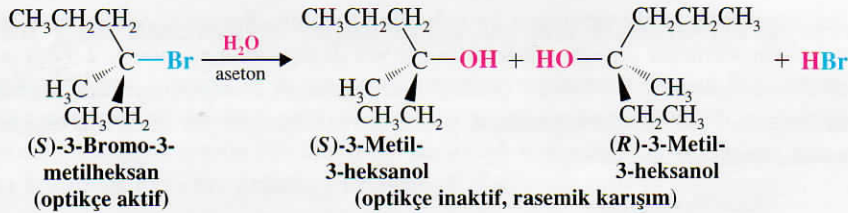
Optikçe aktif bir bileşiği rasemik şekle çeviren bir tepkimenin **rasemleşme** ile yürüdüğü söylenir. Tepkime esnasında, başlangıçtaki bileşik, optikçe aktifliğinin hepsini kaybederse, kimyacılar, tepkimenin *tam* bir rasemleşme ile gerçekleştiğini ifade ederler. Bir enantiyomerin kısmî olarak rasemik şekle dönüşmesinde olduğu gibi, eğer başlangıçtaki bileşik optikçe aktifliğinin yalnızca bir kısmını kaybederse, bu durumda kimyacılar, bunu *kısmî* rasemleşme ile tanımlarlar.

Kiral moleküllerin akiral ara ürünlere dönüştüğü bütün tepkimelerde rasemleşme meydana gelir.

Ayrılan grubun stereomerkezi terk ettiği S_N1 tepkimeleri, bu tip tepkimelere örnek olarak gösterilebilir. Bu tepkimeler ya büyük oranda veya tam bir rasemleşme ile sonuçlanırlar. Örneğin, optikçe aktif (*S*)-3-bromo-3-metilheksanın sulu aseton içerisinde ısıtılması, rasemik şekle sahip 3-metil-3-heksanol oluşumuyla sonuçlanır.

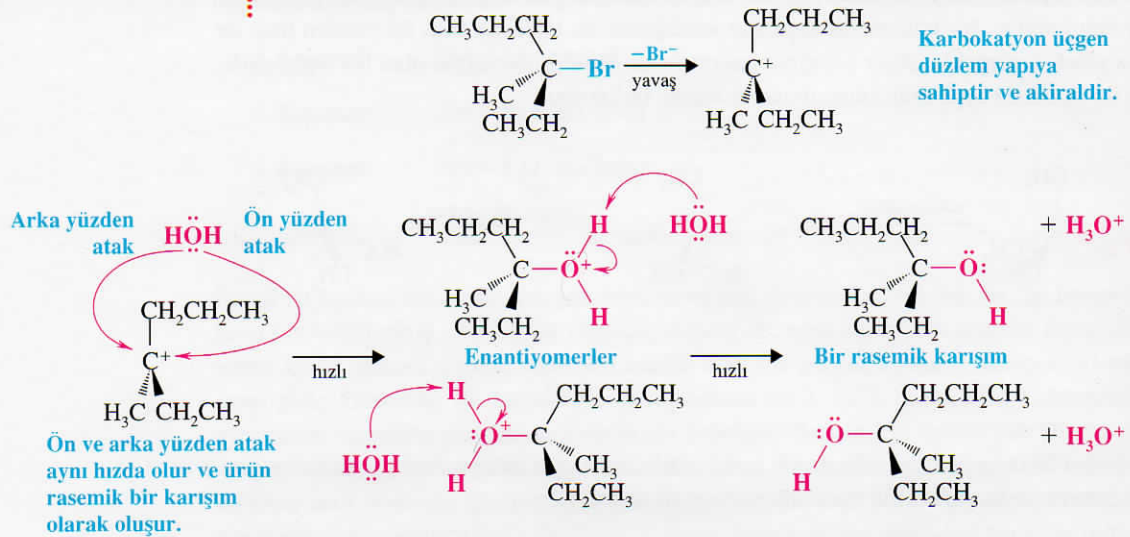


S_N1 Stereokimyası



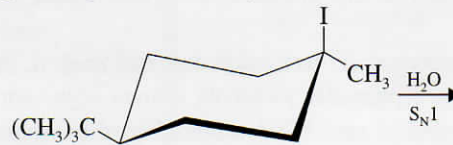
Bunun nedeni: S_N1 tepkimesi, bir karbokatyon ara ürünü oluşumu üzerinden yürür ve üçgen düzlem yapısı nedeniyle bu karbokatyon *akiraldir*. Karbokatyon su ile, her iki yandan da eşit hızlarda ve eşit miktarlarda 3-metil-3-heksanol enantiyomerlerini oluşturmak üzere tepkime verir.

Bir S_N1 Tepkimesinin Stereokimyası



Karbokasyon ara ürününün akiral olması ve nükleofil tarafından her iki yönden de atak yapılabilmesi nedeniyle (S)-3-bromo-3-metilheksanın S_N1 tepkimesi rasemleşme ile yürür.

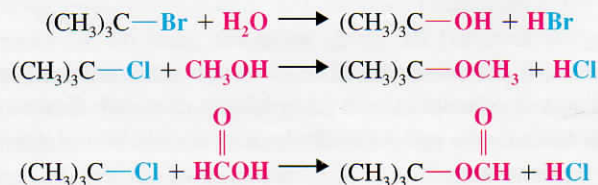
Problem 6.4 ➤ Karbokasyonların üçgen düzlem yapıya sahip olduğunu aklınızda tutarak, aşağıdaki tepkimeden beklediğiniz (a) karbokasyon ara ürünü için bir yapı, ve (b) alkol (veya alkollerin) yapılarını yazınız.



6.13B Solvoliz

Alkil halojenürlerin su ile tepkimesi bir **solvoliz** örneğidir. Solvoliz, **çözücü molekülünden birinin nükleofil olduğu** nükleofilik bir yer değiştirmedir (*solvent + lysis* = çözücü tarafından yarıma). Bu örnekte çözücü su olduğundan, bu tepkimeyi **hidroliz** olarak adlandırabiliriz. Eğer tepkime, metanol içinde gerçekleşseydi, bu durumda tepkimeyi **metanoliz** olarak adlandıracaktık.

Solvoliz Örnekleri



Bu tepkimelerin hepsi başlangıçta bir karbokatyon oluşumu ve bunu takiben çözünün bir molekülü ile kationun tepkimesini içerir. Son örnekte, çözücü formik asittir (HCO₂H) ve aşağıdaki basamaklar oluşur.

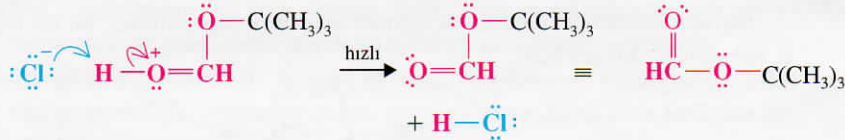
1. Basamak



2. Basamak



3. Basamak



Problem 6.4'te reaktant olarak verilen sikloheksan türevlerinin metanolizinden hangi ürünü (veya ürünleri) beklersiniz?

Problem 6.5

6.14 S_N1 VE S_N2 TEPKİMELERİNİN HIZLARINI ETKİLEYEN ETKENLER

S_N1 ve S_N2 tepkimelerinin mekanizmalarını anladıktan sonra, ilk işimiz, niçin metil klorürün S_N2 mekanizması ile ve *ter*-bütil klorürün S_N1 mekanizması ile tepkime verdiğini açıklamak olacaktır. Değişik şartlarda, bir alkil halojenürün bir nükleofille tepkimesi esnasında hangi yolun takip edilebileceğini —S_N1 veya S_N2—tahmin edebilmemiz de gerekir.

Bu çeşit problemlere cevap, *meydana gelen tepkimelerin bağıl hızlarında* bulunabilir. Eğer verilen bir alkil halojenür ve nükleofil S_N2 mekanizması ile *hızlı* bir şekilde, fakat aynı şartlarda S_N1 mekanizması ile *yavaş* bir şekilde tepkime verirse, moleküllerin çoğu S_N2 yolunu izleyecektir. Diğer yandan, diğer bir alkil halojenür ve diğer bir nükleofil S_N2 yolu üzerinden çok yavaş (fakat her zaman değil) tepkime verebilir. Eğer, S_N1 mekanizması ile daha hızlı tepkime verirlerse, bu durumda reaktantlar S_N1 yolunu takip edeceklerdir.

Deneyler, S_N1 ve S_N2 tepkimelerinin bağıl hızlarını etkileyen pek çok etken olduğunu göstermektedir. En önemli etkenler şunlardır:

1. Substratın yapısı
2. Nükleofilin derişimi ve etkinliği (yalnızca iki moleküllü tepkimeler için)
3. Çözücünün etkisi
4. Ayrılan grubun yapısı

6.14A Substratın Yapısının Etkisi

S_N2 Tepkimeleri Basit alkil halojenürler S_N2 tepkimelerinde aşağıdaki genel etkinlik sırasını gösterirler.

metil > birincil > ikincil >> (üçüncül — etkin değil)



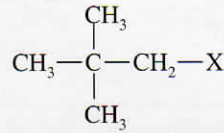
S_N2 etkinlik sırası

Çizelge 6.4 S_N2 Tepkimelerinde Alkil Halojenürlerin Bağlı Tepkime Hızları

| Süstitüent | Bileşik | Bağlı Hız |
|------------|--|-----------|
| Metil | CH ₃ X | 30 |
| 1° | CH ₃ CH ₂ X | 1 |
| 2° | (CH ₃) ₂ CHX | 0,02 |
| Neopentil | (CH ₃) ₃ CCH ₂ X | 0,00001 |
| 3° | (CH ₃) ₃ CX | ~ 0 |

Metil halojenürler çok hızlı, üçüncül halojenürler ise tepkime vermez denilebilecek kadar yavaş S_N2 tepkimesi verirler. Çizelge 6.4 tipik S_N2 tepkimelerinin bağlı hızlarını vermektedir.

Birincil halojenür olmalarına rağmen neopentil halojenürler, bu tür tepkimelere karşı son derece duyarsızdır.



Bir neopentil halojenür

Bu etkinlik sırasının arkasındaki en önemli etken, **sterik etkidir**. Sterik etki, tepkimeye giren bölgeye bağlı veya yakın molekül kısımlarının uzayı doldurma özelliklerinden (hacimlerinden) kaynaklanan, bağlı hızlar üzerindeki etkidir. Sterik etkinin bir çeşidi—burada önemli olan şekli —**sterik engel** olarak adlandırılır. Biz bununla, *bir molekülün etkin tarafındaki veya buraya yakın yerdeki atom veya grupların uzaysal düzününün bir tepkimeyi engellediğini veya yavaşlattığını* söylemek istiyoruz.

Molekül veya iyon parçacıklarının tepkime verebilmesi için, etkin olan merkezlerin birbirlerine bağ oluşturabilecek kadar yaklaşması gerekir. Pek çok molekül yeterli oranda esnek olmasına rağmen, çok geniş ve hacimli gruplar, gerek duyulan geçiş halinin oluşumunu çoğu kez engelleyebilirler. Bazı durumlarda, sterik engeller, geçiş halinin oluşumunu tamamen önleyebilir.

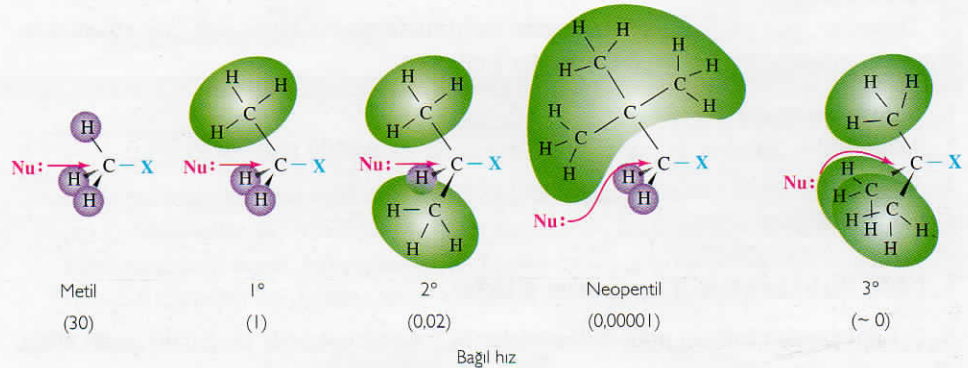
Bir S_N2 tepkimesi, bir nükleofilin, ayrılan grubu taşıyan karbon atomuna bağ yapabilecek bir mesafeye yaklaşmasını gerektirir. Bu nedenle, karbon atomu üzerindeki veya yakınındaki hacimli gruplar, son derece etkin, engelleyici bir etki gösterirler (Şekil 6.11). Bu gruplar, ihtiyaç duyulan geçiş halinin enerjisinin yükselmesine neden oldukları için tepkime serbest aktifleşme enerjisini artırır. Basit alkil halojenür örneklerinin



S_N1 Sterik Engel



Bu yapılarıdaki sterik etkiler en iyi şekilde, model kurmak suretiyle anlaşılabilir.



Şekil 6.11 S_N2 Tepkimelerinde sterik etkiler.

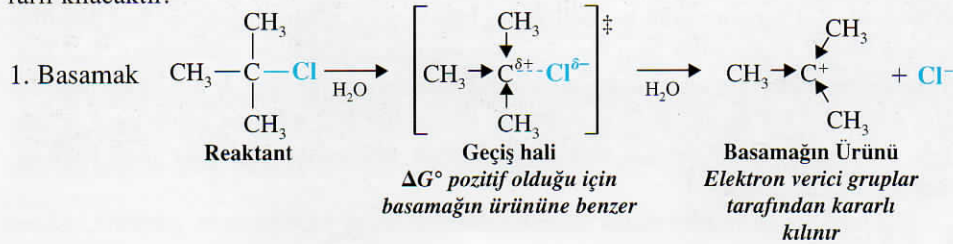
den biri olan metil halojenürler, yaklaşan nükleofili engelleyebilecek yalnızca üç küçük hidrojen atomuna sahip olmaları nedeniyle, çok hızlı S_N2 tepkimesi verirler. Hacimli grupların, yaklaşan nükleofile karşı çok kuvvetli bir engel göstermesi nedeniyle, neopen-til ve üçüncül halojenürler en az etkindirler. (Pratik amaçlar için üçüncül substratlar S_N2 mekanizması ile tepkime vermezler.)

S_N1 Tepkimeleri Bir S_N1 tepkimesinde organik substratların etkinliğini belirleyen başlıca etken, oluşan karbokasyonların bağıl kararlılıklarıdır.

Daha sonra inceleyeceğimiz çok kuvvetli asitler içerisinde gerçekleşen tepkimeler hariç, S_N1 yoluyla makul bir hızda tepkimeye giren organik bileşikler, yalnızca *bağlı olarak kararlı karbokasyon oluşturanlar*dir. Bu da demektir ki, bu ana kadar incelediğimiz basit alkil halojenürlerden, (tamamen pratik amaçlar için) yalnızca üçüncül halojenürler S_N1 mekanizmasıyla tepkime verirler. (Daha sonra, nispeten kararlı karbokasyonlar oluşturmalarından dolayı, *alilik halojenürler* veya *benzilik halojenürler* olarak adlandırılan bazı organik halojenürlerin de S_N1 mekanizması ile tepkime verebileceğini göreceğiz; Altbölüm 13.4 ve 15.15'e bakınız).

Üç alkil grubunun, elektronlarını, artı karbon atomuna onun yükünü dağıtmak üzere vermeleri nedeniyle, üçüncül karbokasyonlar kararlı kılınır (bkz. Altbölüm 6.12B).

Nispeten kararlı bir karbokasyon oluşumu, bir S_N1 tepkimesi için önemlidir, çünkü bu, bütün bir tepkimenin makul bir hızda yürümesi için, tepkimenin bu yavaş basamağının serbest aktifleşme enerjisinin (R-X → R⁺ + X⁻) yeterli derecede düşük olacağı anlamına gelir. Şekil 6.7'yi yeniden incerseniz, bu basamağın (1. basamak) *serbest enerji açısından, tepe yukarı gittiğini* göreceksiniz (Bu basamak için ΔG° artıdır). Entalpi açısından da bu basamak tepe yukarıdır (ΔH° da artıdır) ve bu yüzden bu basamak *endotermiktir*. O zamanlar Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde çalışan G.S. Hammond ve Florida Devlet Üniversitesi'nden J. E. Leffler tarafından yapılan bir varsayıma göre, **enerji yönünden tepe yukarı giden bir basamağın geçiş hali, o basamağın ürünüyle güçlü bir benzerlik gösterir**. Bu basamağın ürünü (gerçekte toplam tepkimenin ara ürünü) bir karbokasyon olduğundan, karbokasyonu kararlı kılıcı bir etki, elektron sağlayıcı gruplar vasıtasıyla artı yükü kararlı kıldığı gibi artı yükün henüz oluştuğu geçiş halini de kararlı kılacaktır.



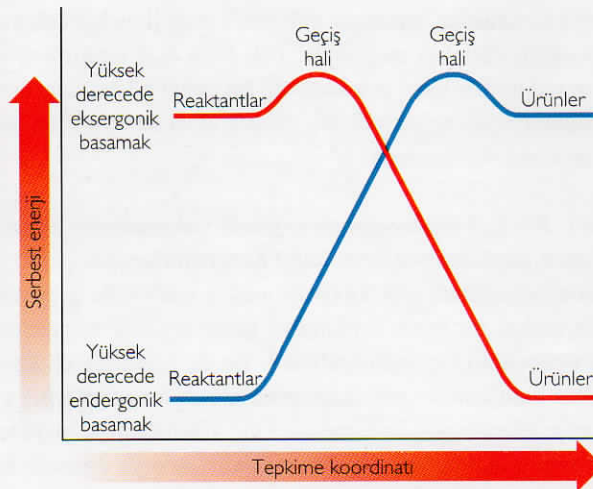
Bir metil, birincil ya da ikincil halojenürün S_N1 mekanizması ile tepkime vermesi için, bir metil, birincil ya da ikincil karbokasyon oluşturmak üzere iyonlaşması gerekir. Fakat bu karbokasyonlar, enerji yönünden, üçüncül karbokasyonlara göre daha yüksek düzeydedirler ve haliyle bu karbokasyonlara yol açan geçiş halleri de daha yüksek enerjilidir. Sonuç olarak, basit bir metil, birincil veya ikincil halojenürlerin S_N1 tepkimeleri için aktifleşme enerjileri oldukça büyük olduğu için (tepkime oldukça yavaştır), pratikte bu sistemlerin S_N1 tepkimeleri, karşılık gelen S_N2 tepkimeleri ile yarışmaya girmez.

Hammond-Leffler varsayımı oldukça geneldir ve Şekil 6.12 dikkate alınarak daha iyi anlaşılabilir. Bu varsayım başka bir şekilde şöyle de ifade edilir: *Geçiş halinin yapısı, enerji yönünden kendisine en yakın kararlı türlere benzer*. Örneğin, yüksek de-



S_N1 Etkinliği ve Karbokasyon Kararlılığı.

Şekil 6.12 Yüksek derecede eksergonik ve yüksek derecede endergonik tepkime basamakları için enerji diyagramları. (Pryor, W. A., *Free Radicals*; McGraw-Hill; New York, 1966, s. 156'dan uyarlanmıştır. İzin alınarak basılmıştır.)



recede **endergonik** olan bir basamakta (mavi eğri), geçiş hali, serbest enerji yönünden ürünlere yakın bir yerde durmaktadır, bu yüzden, **geçiş halinin, yapıcı o basamağın ürünlerine benzediğini** varsayabiliriz. Tersine, oldukça eksergonik olan bir basamakta (kırmızı eğri) geçiş hali, enerji yönünden reaktantların yakınında durmaktadır ve biz **geçiş halinin yapıcı reaktantlara benzediği** sonucunu çıkarabiliriz. Hammond–Leffler varsayımının büyük değeri, geçiş hali dediğimiz geçici, fakat önemli türleri hayalimizde canlandırabilmek için bize sezgisel bir yöntem kazandırmasıdır. İleride pek çok tartışmamızda bunu yine kullanacağız.

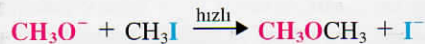
- Problem 6.6** ➤ Birincil alkil halojenürlerin bağlı etanoliz hızları aşağıdaki gibidir: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, 1,0; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, 0,28; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$, 0,030; $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$, 0,00000042
(a) Bu tepkimelerin her biri, muhtemelen $\text{S}_\text{N}1$ mi yoksa $\text{S}_\text{N}2$ mi olmalıdır?
(b) Gözlenen bağlı etkinlikleri nasıl açıklarsınız?

6.14B Nükleofilin Derişiminin ve Gücünün Etkisi

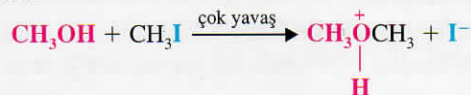
Nükleofil, $\text{S}_\text{N}1$ tepkimesinin hız belirleyici basamağına katılmadığından, $\text{S}_\text{N}1$ tepkimelerinin hızları, nükleofilin hem derişiminden hem de niteliğinden etkilenmez. $\text{S}_\text{N}2$ Tepkimelerinin hızları ise atak yapan nükleofilin *hem* derişimine *hem de* niteliğine bağlıdır. Biz Altbölüm 6.6'da nükleofil derişiminin artmasının $\text{S}_\text{N}2$ tepkime hızını nasıl artırdığını görmüştük. Şimdi de $\text{S}_\text{N}2$ tepkime hızlarının, nükleofilin niteliğine nasıl bağlı olduğunu inceleyebiliriz.

Nükleofiller *iyi* ve *kötü* olarak tanımlanabilirler. Bunu yaptığımızda, gerçekte, onların $\text{S}_\text{N}2$ tepkimelerindeki bağlı etkinliklerini tanımlamış oluruz. İyi nükleofil, verilen bir substratla, çok hızlı tepkime veren nükleofildir. Kötü nükleofil ise aynı tepkime şartlarında, aynı substratla daha yavaş tepkime veren nükleofildir.

Örneğin, metoksit iyonu, iyi bir nükleofildir ve metil iyodürle bağlı olarak hızlı bir şekilde, dimetil eter oluşturmak üzere, tepkimeye girer.



Diğer yandan metanol kötü bir nükleofildir ve aynı şartlarda metil iyodür ile çok yavaş bir şekilde tepkime verir.



Nükleofillerin bağıl güçleri yapısal yönleri ile ilişkilendirilebilir:

1. **Eksi yüklü nükleofil, kendisinin konjuge asidinden daima daha etkin bir nükleofildir.** Bu yüzden HO⁻, H₂O'dan ve RO⁻, ROH'den daha iyi nükleofildir.
2. **Bir nükleofil grubunda nükleofilik atom aynı ise, nükleofilik, baziklikle paraleldir.** Örneğin oksijen bileşiklerinde aşağıdaki sıra gözlenir.



Bu aynı zamanda baziklik sırasıdır. Bir alkoksit iyonu, (RO⁻) bir hidroksit iyonundan (HO⁻) biraz daha güçlü baz olduğu gibi, hidroksit iyonu da karboksilat iyonundan daha güçlü bir bazdır, vb.



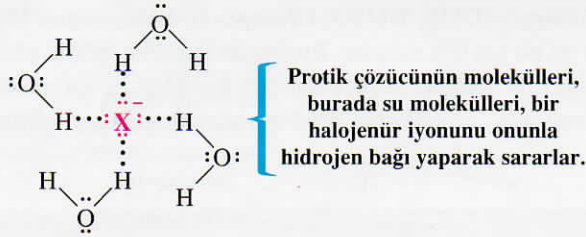
Nükleofillerin Bağıl Güçleri

6.14C S_N2 Tepkimeleri Üzerine Çözücünün Etkileri: Polar Protik ve Aprotik Çözücüler

Nükleofilik atomlar aynı olmadığında nükleofillerin bağıl kuvvetleri, daima bazlıkla paralellik göstermez. Periyodik çizelgenin aynı grubu içindeki bileşik veya iyonların bağıl nükleofiliklerini karşılaştırdığımızda, *alkol ve su gibi hidroksilik çözücüler içerisinde daha büyük nükleofilik atoma sahip olan nükleofilin, daha iyi nükleofil olduğunu görürüz.* Tiyoller (R-SH) alkollere (ROH) göre daha güçlü nükleofillerdir; RS⁻ iyonları da RO⁻ iyonlarına göre daha iyi nükleofildir ve halojenürlerin de nükleofilik sırası aşağıdaki gibidir.



Bu etki, nükleofil ile onu çevreleyen çözücü molekülleri arasındaki etkileşmenin gücü ile ilişkilidir. **Protik çözücü** olarak adlandırılan su veya alkol gibi bir çözücü molekülünde (Alt bölüm 3.11) **hidrojen, son derece güçlü elektronegatif bir atoma bağlıdır.** Bu yüzden, protik çözücüler nükleofillerle aşağıdaki gibi hidrojen bağı oluştururlar:



Florür iyonu gibi küçük bir nükleofil, yükü daha yoğun olduğundan, daha büyük çaplı iyonlara göre daha kolay sarılır. Küçük atomlarla yapılan hidrojen bağları, büyük atomlarla yapılanlara göre daha güçlüdür. Nükleofilin tepkime verebilmesi için, nükleofilin ayrılan grubu taşıyan karbon atomuna yeterli derecede yaklaşması, bunun için de çözücü molekülleri arasından sıyrılması gerekir. Çözücü molekülleri ile daha zayıf hidrojen bağları yaptığı için, büyük çaplı bir iyon, çözücü molekülleri arasından kolaylıkla sıyrılabilir ve bundan dolayı da daha iyi bir nükleofil olur.

Daha büyük atomlarda nükleofililiğin artması, sadece sarılma ile ilgili değildir. Daha büyük atomlar daha fazla **kutuplaşabilir** (elektron bulutları daha kolay biçim değiştirebilir); bu yüzden, daha büyük nükleofilik atom, elektronları daha sıkı şekilde tutulan daha küçük nükleofillerle kıyaslandığında, substrata daha büyük ölçüde bir elektron yoğunluğu verir.

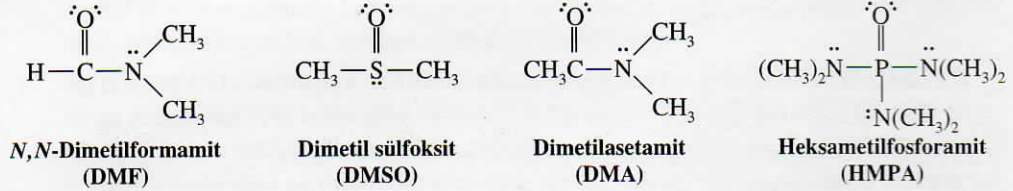
Nükleofilik ve baziklik, birbiriyle ilişkili olmalarına rağmen, ölçümleri aynı yolla yapılmaz. Baziklik, elektron çifti vericisi (baz), proton, konjuge asit ve konjuge baz içe-

ren *denge tepkimesinin yönüne* bağlı olarak pK_a değerinden ölçülür. Nükleofilik ise; bir elektron çifti vericisinin, ayrılan bir grubu taşıyan bir atomla (genelde karbon), hangi hızda tepkime verdiğini gösterir ve *bağlı tepkime hızlarını* ölçmek suretiyle hesaplanır. Örneğin, hidroksit iyonu (OH^-), siyanür iyonuna (CN^-) göre daha güçlü bazdır, denge- de protona olan ilgisi daha büyüktür (HCN 'nin pK_a 'sı ~ 10 iken H_2O 'nun pK_a sı ~ 16 'dır). Bununla birlikte, siyanür iyonu daha güçlü nükleofildir ve ayrılan bir grup taşıyan karbon atomu ile, hidroksit iyonundan daha hızlı tepkime verir.

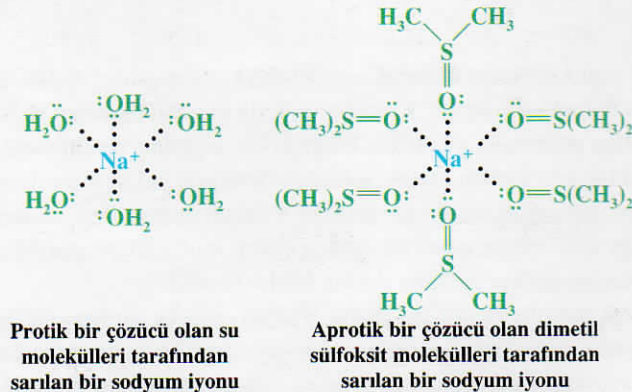
Protik çözücüler içinde bazı yaygın nükleofillerin nükleofiliklikleri aşağıdaki gibidir:

$\text{SH}^- > \text{CN}^- > \text{I}^- > \text{OH}^- > \text{N}_3^- > \text{Br}^- > \text{CH}_3\text{CO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O}$

Polar Aprotik Çözücüler *Aprotik çözücüler, molekülleri, kuvvetli bir elektrone- gatif atoma bağlanmış hidrojen atomu içermeyen çözücülerdir.* Pek çok aprotik çözü- cü (benzen, alkan, vb. gibi) nispeten apolardır ve iyonik bileşiklerin çoğunu çözmezler. (Alt bölüm 11.21'de bunun niçin böyle olduğunu göreceğiz.) Son yıllarda birçok **polar aprotik çözücü** kimyacılar tarafından yaygın şekilde kullanılmaya başlandı. *Bu çözü- cüler özellikle S_N2 tepkimeleri için çok yararlıdır.* Bu çözücülere bazı örnekler aşağıda verilmiştir.



Bu çözücülerin hepsi (DMF, DMSO, DMA ve HMPA), iyonik bileşikleri çözerler ve katyonları çok iyi bir şekilde sararlar. Bunlardaki sarılma, protik çözücülerin katyon- ları sarmasına benzer bir şekilde, çözücünün eksi kısımları ile katyonun etrafına yerleş- mesi ve katyonların boş orbitallerine ortaklaşmamış elektron çiftlerini vermesi ile gerçekleşir.

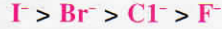


Fakat, aprotik çözücülerin hidrojen bağı yapamamaları ve artı kısımların anyonlarla et- kileşmemesinden dolayı, *aprotik çözücüler önemsenerek ölçüde anyonları sarmazlar.* Bu çözücülerde, anyonlar, çözücü moleküllerinin bir tabakası ile engellenmez ve bu yüz-

den sarılma ile kararlı oluş çok zayıftır. Bu “çıplak” anyonlar, hem baz olarak hem de nükleofil olarak son derece etkindirler. Örneğin DMSO içinde, halojenür iyonlarının etkinlik sırası, bazlık sırası ile aynıdır:



Bu sıra alkol ve su çözeltilerindeki nükleofilik sırasıyla tam terstir:



S_N2 Tepkimelerinin hızları, polar aprotik çözücüler içinde gerçekleştirildiğinde genellikle son derece artar. Bu artış bir milyon kat kadar olan bir büyüklüğe erişebilmektedir.

Polar aprotik çözücüler ve S_N2 tepkimeleri.

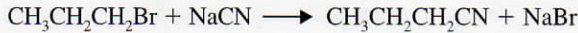
Aşağıdaki çözücüler, protik ya da aprotik olarak sınıflandırınız.

◀ **Problem 6.7**

Formik asit, HCOOH ; aseton, CH_3CCH_3 ; asetonitril, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$; formamit, HCNH_2 ;
kükürt dioksit, SO_2 ; amonyak, NH_3 ; trimetilamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; etilen glikol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Propil bromürün sodyum siyanürle (NaCN) tepkimesinin, DMF içinde mi, yoksa etanol içinde mi daha hızlı olmasını beklersiniz?

◀ **Problem 6.8**



Cevabınızı açıklayınız

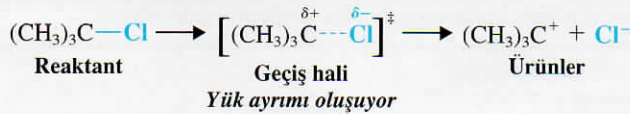
Bir protik çözücü içerisinde aşağıdakilerden hangisinin daha güçlü nükleofil olmasını beklersiniz?

◀ **Problem 6.9**

(a) CH_3CO_2^- veya CH_3O^- ? (b) H_2O veya H_2S ? (c) $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ veya $(\text{CH}_3)_3\text{N}$?

6.14D S_N1 Tepkimeleri Üzerine Çözücülerin Etkileri: Çözücülerin İyonlaştırma Yeteneği

Herhangi bir S_N1 tepkimesinde polar protik bir çözücünün kullanılması, bu çözücünün çok etkin bir şekilde katyon ve anyonları çözme yeteneğinden dolayı, alkil halojenürün iyonlaşma hızını son derece artıracaktır. Sarılmanın reaktantlardan daha fazla karbokasyon ve halojenür ara ürünlerini oluşturan geçiş halini kararlı kılması nedeniyle, serbest aktifleşme enerjisi daha düşük olur. Bu endotermik basamakta, geçiş halinde yük ayrımı artmakta ve böylece geçiş hali, sonuçta oluşan iyonlara benzemektedir.



Dielektrik sabiti, çözücü polaritesini yaklaşık olarak veren bir niceliktir. Dielektrik sabiti, çözücünün, zıt yükleri birbirinden ayırma yeteneğinin bir ölçüsüdür. İyonlar arasındaki elektrostatik çekme ve itmeler, daha yüksek dielektrik sabitine sahip çözücüler içerisinde daha azdır. Çizelge 6.5, çok yaygın bazı çözücülerin dielektrik sabitlerini vermektedir.

İyonlaşmaya yardımcı olan en etkin çözücü sudur, fakat, pek çok organik bileşik su da kayda değer miktarda çözünmez. Organik maddeler genellikle alkoller içinde çözün-

Çizelge 6.5 Bazı Yaygın Çözücülerin Dielektrik Sabitleri

| | Çözücü | Formül | Dielektrik Sabiti |
|--|-----------------------------------|---|-------------------|
| | Su | H ₂ O | 80 |
| | Formik asit | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HCOH} \end{array}$ | 59 |
| | Dimetil Sülfoksit (DMSO) | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}_3 \end{array}$ | 49 |
| | <i>N,N</i> -Dimetilformamit (DMF) | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HCN}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ | 37 |
| | Asetonitril | CH ₃ C≡N | 36 |
| | Metanol | CH ₃ OH | 33 |
| | Heksametilfosforamit (HMPA) | [(CH ₃) ₂ N] ₃ P=O | 30 |
| | Etanol | CH ₃ CH ₂ OH | 24 |
| | Aseton | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$ | 21 |
| | Asetik asit | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$ | 6 |

Artan
çözücü
polaritesi

düklerinden çözücü karışımları bir hayli sık kullanılmaktadır. Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri için metanol-su, etanol-su karışımları yaygın olarak kullanılır.

Problem 6.10

ter-Bütil bromür, metanol ve su karışımı içinde solvolize maruz bırakıldığında, (karışımındaki bromür iyonlarından hesaplanan) solvoliz hızı, karışım içindeki su yüzdesi artırıldığında *artmaktadır*. (a) Bu olayı açıklayınız. (b) Karışımındaki su yüzdesi arttığında, etil klorür ve potasyum iyodürün metanol-su karışımı içerisinde verdiği S_N2 tepkimesinin hızı *azalmaktadır*, bu gözlemi açıklayınız.

6.14E Ayrılan Grubun Yapısı

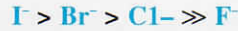
En iyi ayrılan gruplar, ayrıldıktan sonra en kararlı olanlardır. Ayrılan grupların çoğu eksi bir iyon olarak çıktıklarından, en iyi ayrılan gruplar eksi bir yükü etkin bir şekilde kararlı kılan iyonlardır. Bunu en iyi bir şekilde zayıf bazlar yaptıklarından, en iyi ayrılan gruplar zayıf bazlardır. Eksi yükün kararlı kılınmasının önemli olmasının nedeni, geçiş hali yapısı dikkate alınarak anlaşılabilir. Hem S_N1 hem de S_N2 tepkimelerinde geçiş haline ulaşılırken ayrılan grup eksi yük kazanmaya başlar.



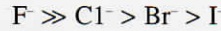
İyi ayrılan gruplar zayıf bazlardır.

S_N1 Tepkimesi (hız belirleyici basamak)**S_N2 Tepkimesi**

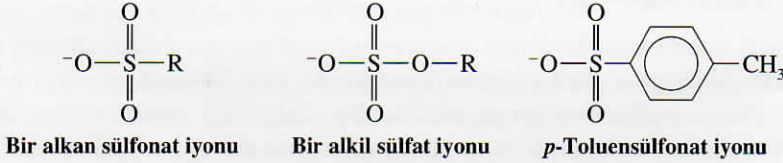
Ayrılan gruptaki oluşum halindeki eksi yükün kararlı kılınması geçiş halini de kararlı kılar (serbest enerjiyi düşürür): bu, serbest aktifleşme enerjisini düşürür ve bu nedenle tepkime hızını artırır. Halojenler içinde, iyodür iyonu en iyi, florür iyonu da en kötü ayrılan gruptur.



Bazılik sırası ise tam tersidir:

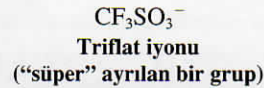


Alkansülfonat iyonları, alkil sülfat iyonları ve *p*-toluensülfonat iyonları da zayıf bazlar olup iyi ayrılan gruplardır. Bu grupları daha sonra inceleyeceğiz.

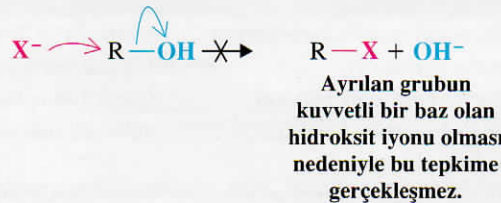


Bu anyonların hepsi, çok kuvvetli asitlerin konjuge bazlarıdır.

Triflorometansülfonat iyonu (CF₃SO₃⁻, yaygın olarak **triflat iyonu** olarak adlandırılır) kimyada bilinen en iyi ayrılan gruplardan biridir. Bu iyon, sülfürik asitten bile çok kuvvetli bir asit olan, CF₃SO₃H'nin anyonudur.

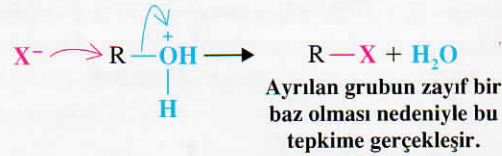


Kuvvetli bir şekilde bazik olan iyonlar, ender olarak ayrılan grup olarak davranırlar. Örneğin, hidroksit iyonu, güçlü bir bazdır ve bu yüzden aşağıdakine benzer tepkimeler oluşmaz.



Ancak, bir alkol kuvvetli bir asit içerisinde çözüldüğünde, bir halojenür iyonu ile tepkime vermektedir. Çünkü, ortamdaki asidin, alkolün -OH grubunu protonlaması ne-

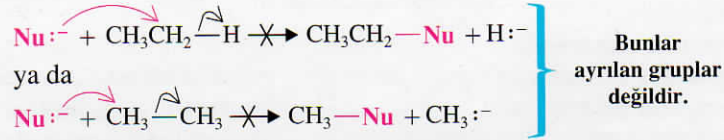
deniyle ayrılan grup artık hidroksit iyonu değil, hidroksit iyonuna göre çok daha zayıf bir baz olan, su molekülüdür.



Problem 6.11

➤ Aşağıdaki bileşiklerin metanol içerisinde CH_3O^- ile yapılan $\text{S}_\text{N}2$ tepkimelerindeki etkinlik sırasını, azalma yönünde yazınız. CH_3OH : CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$, $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$.

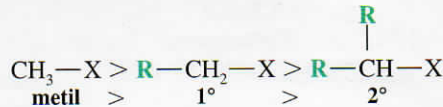
Hidrür iyonları (H^-) ve alkanür iyonları (R^-) gibi çok güçlü bazlar hemen hemen hiç ayrılan grup olarak davranmazlar. Bu yüzden, aşağıdakine benzer tepkimeler gerçekleştirilemez:



6.14F Özet: $\text{S}_\text{N}1$ - $\text{S}_\text{N}2$

Bağıl olarak kararlı karbokatyonlar oluşturan substratların, zayıf nükleofillerin ve yüksek ölçüde iyonlaştırıcı çözücülerin kullanılmasıyla, alkil halojenürlerin $\text{S}_\text{N}1$ mekanizması ile yürüten tepkimeleri öne geçirilebilir. Bu yüzden $\text{S}_\text{N}1$ mekanizmaları, özellikle polar çözücüler kullanıldığında, üçüncül halojenürlerin solvoliz tepkimelerinde önemlidir. Solvoliz tepkimelerinde nükleofiller zayıftır, çünkü nükleofil, çoğu kez bir anyondan çok (çözücüye ait) nötral bir moleküldür.

Bir alkil halojenürün $\text{S}_\text{N}2$ mekanizması ile tepkimesini öne geçirmek istersek, nispeten dallanmamış bir alkil halojenür, güçlü bir nükleofil, polar bir aprotik çözücü, yüksek derişimde nükleofil kullanmalıyız. Substratlar için $\text{S}_\text{N}2$ tepkimelerindeki etkinlik sırası:



Üçüncül halojenürler, $\text{S}_\text{N}2$ mekanizması ile tepkime vermezler.

Çizelge 6.6 $\text{S}_\text{N}2$ 'ye Karşı $\text{S}_\text{N}1$ 'i Etkileyen Etkenler

| Etken | $\text{S}_\text{N}1$ | $\text{S}_\text{N}2$ |
|--------------|---|---|
| Substrat | 3° (bağıl olarak kararlı karbokatyon oluşumunu gerektirir) | Metil $> 1^\circ > 2^\circ$ (dallanmamış substrat gerektirir) |
| Nükleofil | Zayıf Lewis bazı, nötr molekül; nükleofil, çözücünün kendisi olabilir (solvoliz) | Güçlü Lewis bazı, yüksek nükleofil derişimi hızı artırır |
| Çözücü | Polar protik (örneğin, alkol ve su) | Polar aprotik (örn, DMF, DMSO) |
| Ayrılan grup | Hem $\text{S}_\text{N}1$, hem de $\text{S}_\text{N}2$ için $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ (çıktıktan sonra, ayrılan grubun daha zayıf baz özelliğinde olması, onu daha iyi bir ayrılan grup yapar) | |

Ayrılan grubun etkisi, hem S_N1, hem de S_N2 tepkimelerinde aynıdır: Alkil iyodürler en hızlı, florürler en zayıf ayrılan gruplardır. (Alkil florürler, oldukça yavaş tepkime vermelerinden dolayı, nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde ender olarak kullanılırlar.)



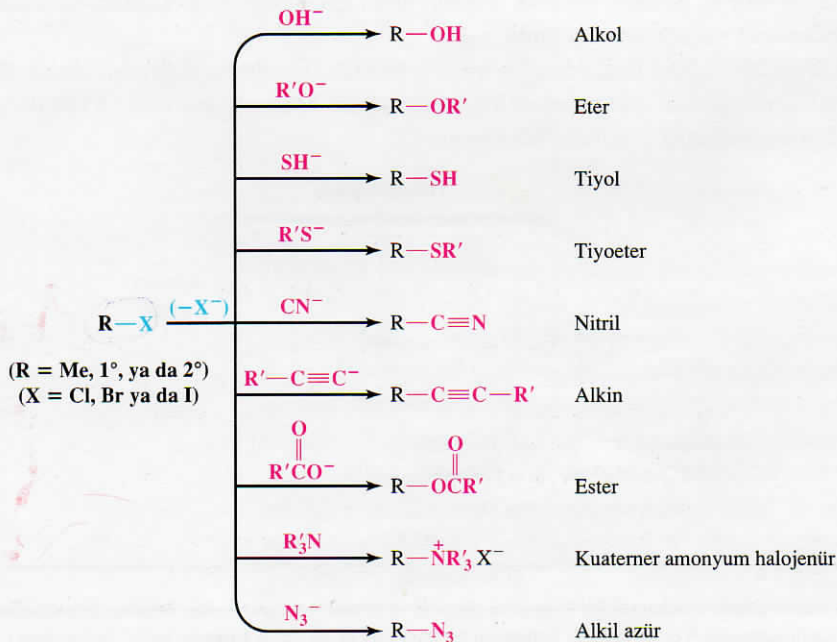
Bu etkenler Çizelge 6.6'da özetlenmiştir.

6.15 ORGANİK SENTEZLER: S_N2 TEPKİMLERİ İLE FONKSİYONEL GRUP DÖNÜŞÜMLERİ

4. Bölümde, organik moleküllerin sentezi ve geriye dönük sentetik analize (retrosentetik analiz) giriş yapmıştık. Şimdi de nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini inceledik. Bu tepkimeler bize araç kutumuza eklemek için yeni araçlar verir.

S_N2 tepkimeleri, bize, organik sentezlerde bir fonksiyonel grubu diğerine dönüştürme imkanı verdiği için son derece yararlıdır—bu işlem, **fonksiyonel grup dönüşümü** veya **fonksiyonel grup değiştirme** olarak da adlandırılır. Şekil 6.13'te gösterildiği gibi bir S_N2 tepkimesi ile metil, birincil ve ikincil alkil halojenürlerin fonksiyonel grupları alkol, eter, tiyol, tiyoeter, nitril, ester, vb. gruplara dönüştürülebilir. (Not: bir isimde *tiyo-* ön ekinin kullanılması, bileşikte, oksijen atomunun kükürt atomu ile yer değiştirildiği anlamına gelir.) Altbölüm 4.18C'de, asetilenür anyonlarının alkillenmesiyle karbon-karbon bağlarının nasıl oluşturulabileceğini görmüştük. Bu da bir S_N2 tepkimesiydi.

Alkil klorür veya bromürler de nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle kolayca alkil iyodürlere dönüştürülebilirler.



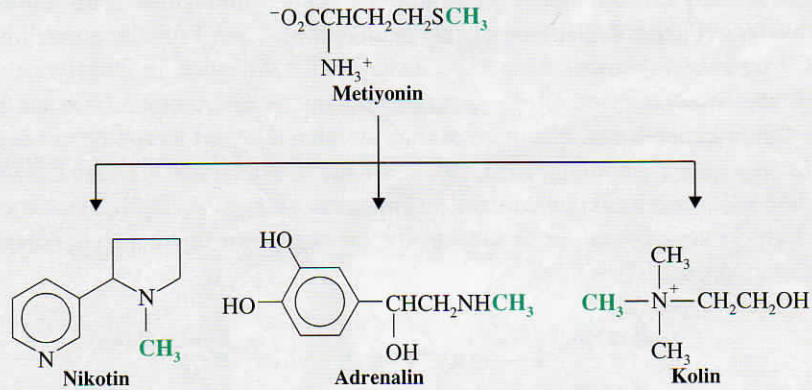
Fonksiyonel Grup Hazırlanması için Yöntemler.

Şekil 6.13 S_N2 Tepkimeleri kullanılarak metil, birincil ve ikincil alkil halojenürlerin fonksiyonel grup dönüşümleri.

Biyolojik Metilleme: Biyolojik Bir Nükleofilik Yer Değiştirme

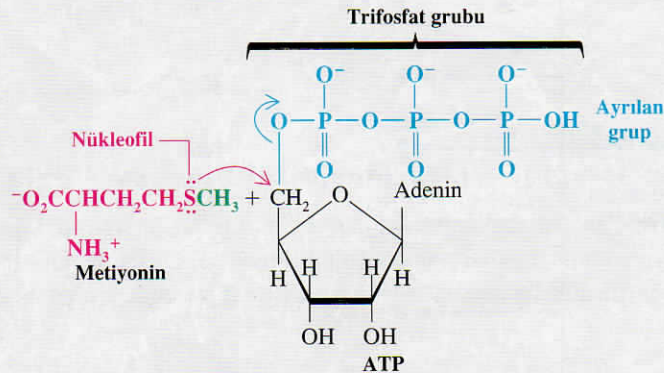
Canlı organizmalar ihtiyaç duydukları pek çok bileşiği, daha küçük moleküllerden sentezlerler. Bu biyosentezler çoğu kez organik kimyacıların laboratuvarında yaptıkları sentezlere benzerler. Şimdi böyle bir örneği inceleyelim.

Bitki ve hayvan hücrelerinde gerçekleşen pek çok tepkime, metiyonin olarak adlandırılan bir amino asitten diğer bileşiklere bir metil grubu aktarılmasını içerir. Bu değişimin doğruluğu, deneysel olarak, bir bitki veya hayvan, metil grubunda radyoaktif karbon atomu (^{14}C) olan bir metiyoninle beslenerek gösterilebilir. Daha sonra, “etiketli” metil grubu içeren diğer bileşikler organizmadan izole edilebilir. Metiyoninden metil grupları alan bileşiklerden bazıları aşağıda verilmiştir. Radyoaktif olarak etiketlenmiş karbon atomu yeşil olarak gösterilmiştir.

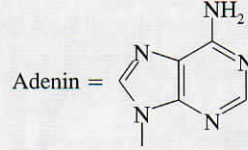
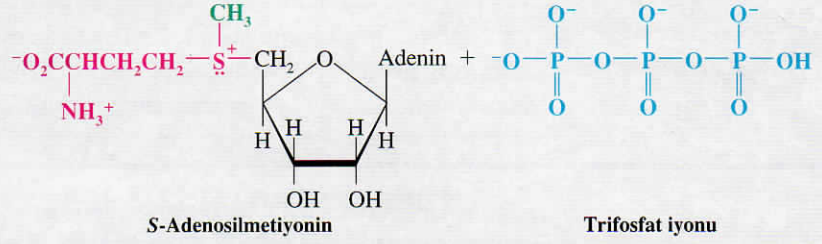


Kolin, sinir uyarılarının iletiminde önemlidir; adrenalin, kan basıncının yükselmeye neden olur ve tütünde bulunan nikotin, tütün içme alışkanlığı kazandıran maddedir. (Nikotin yüksek dozu zehirdir.)

Metiyoninden diğer bileşiklere bir metil grubunun aktarılması doğrudan olmaz. Gerçek metilleyici reaktif metiyonin değil, metiyoninin, adenosin trifosfat (ATP) ile tepkimesi sonucu oluşan *S*-adenosilmetiyonindir*.



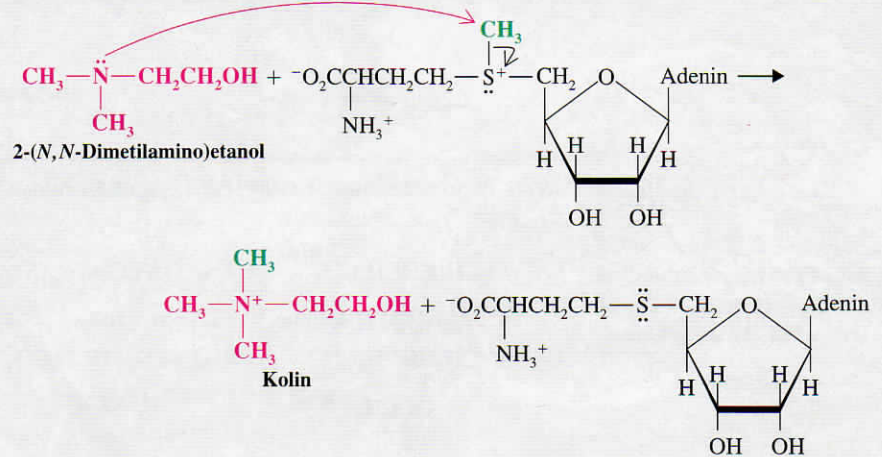
* *S* ön takısı “kükürt atomuna bağlı” olduğunu gösterir ve mutlak konfigürasyonu belirtmede kullanılan (*S*) ile karıştırılmamalıdır. Yer belirtmede kullanılan bir başka ön ek de “azot atomuna bağlı” anlamındaki *N*’dir.



Bu tepkime, bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. Nükleofilik atom, metiyoninin kükürt atomudur. Ayrılan grup, adenosin trifosfatın zayıf bazik trifosfat grubudur.

Oluşan ürün bir metilsülfonyum grubu, $\text{CH}_3 - \text{S}^+$, içeren S-adenosilmetiyonindir.

Daha sonra, S-adenosilmetiyonin diğer nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde substrat olarak rol alır. Örneğin kolinin biyosentezinde, metil grubunu 2-(N,N-dimetilamino)etanolün bir nükleofilik azot atomuna aktarır.



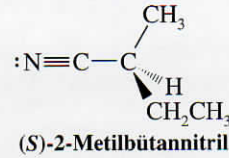
Nükleofil ve substratların karmaşık olması nedeniyle bu tepkimeler karışık görünebilir. Fakat, kavramsal olarak gayet basittirler ve 6. Bölümde şimdiye kadar gördüğümüz ilkelerin çoğuna örnek oluşturmalar. Bunlar içinde, kükürt atomunun doğasından kaynaklanan onun kuvvetli nükleofilik karakterini görebiliriz. Ayrıca, zayıf derecede bir baz olan bir grubun (örneğin, ATP'nin trifosfat grubu) niçin kolay ayrılan grup olduğunu da anlayabiliriz. 2-(N,N-Dimetilamino)etanolün tepkimesinde bazlığı daha az olan —OH grubundan çok, daha bazik olan $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ grubunun nükleofil olarak davrandığını görebiliriz. Ve S-adenosilmetiyonine bir nükleofil atak yaptığında, saldırının, daha kalabalık —CH₂—grupları yerine, daha az kalabalık CH₃— gruplarına yapıldığını görmekteyiz.

Sayfa 264' de devam ediyor

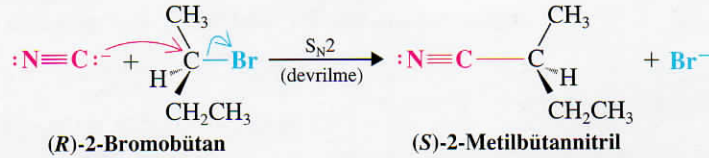
Inceleme Problemi

- (a) 2-(*N,N*-Dimetilamino)etanol, *S*-adenosilmetiyoninle tepkimeye girdiğinde ayrılan grup nedir? (b) Metiyoninin kendisi 2-(*N,N*-dimetilamino)etanol ile tepkime verecek olsa, ayrılan grup ne olur? (c) Bu farkın özel önemi nedir?

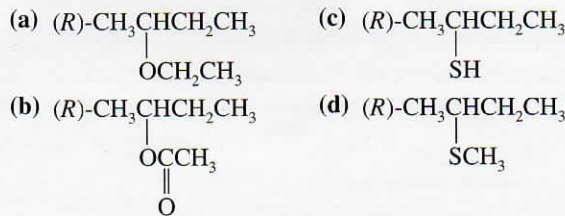
S_N2 Tepkimelerine büyük bir önem kazandıran diğer bir durum, bu tepkimelerin **stereokimyasıdır** (Altbölüm 6.9). S_N2 tepkimeleri, ayrılan grubu taşıyan atomda bir **konfigürasyon devrilmesi** ile sonuçlanır. Bu demektir ki, eğer reaktantın konfigürasyonunu biliyorsak, sentezde S_N2 tepkimesi kullandığımızda ürünümüzün konfigürasyonundan emin olabiliriz. Örneğin, aşağıdaki örnekte nitrilin *S* konfigürasyonunda olmasını arzu ediyorsak,



kullanmamız gereken substrat (*R*)-2-bromobütan olmalıdır.



Problem 6.12 ➤ (*S*)-2-Bromobütandan başlayarak, aşağıdaki bileşiklerin her birinin sentezini plânlayınız.

**6.15A Vinilik ve Fenil Halojenürlerin Tepkimelere İlgisizliği**

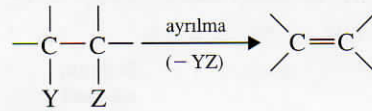
Altbölüm 6.1’de öğrendiğimiz gibi, bir halojen atomunun ikili bağ karbon atomlarından birine bağlı olduğu bileşikler **vinilik halojenürler**, halojen atomunun benzen halkasına bağlı olduğu halojenürler de **fenil halojenürler** olarak adlandırılırlar.



Vinil halojenürler ve fenil halojenürler, genellikle S_N1 ve S_N2 mekanizmasıyla tepkime vermezler. Vinilik ve fenil kasyonlar son derece kararsızdır ve kolaylıkla oluşmazlar. Bu sonuç vinilik ve fenil halojenürlerin niçin S_N1 tepkimeleri vermediğini açıklar. Vinilik veya fenil halojenürlerin karbon-halojen bağı alkil halojenürlerinkine göre daha kuvvetlidir (niçin böyle olduğunu daha sonra göreceğiz) ve ikili bağı veya benzen halkasının elektronları arka taraftan bir nükleofilin yaklaşmasını engellerler. Bu etkiler vinilik veya fenil halojenürlerin S_N2 tepkimesi vermemesini açıklar.

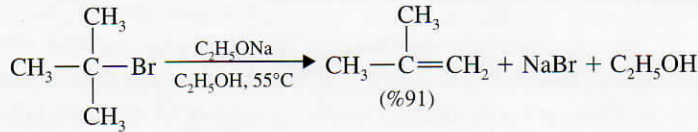
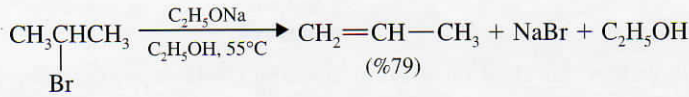
6.16 ALKİL HALOJENÜRLERİN AYRILMA TEPKİMLERİ

Alkil halojenürlerin başka bir özelliği de ayrılma tepkimeleri vermeleridir. Bir **ayrılma tepkimesinde**, reaktantın bitişik atomlarından bazı molekül parçaları (YZ) çıkarılır (ayrılır). Bu ayrılma, bir çoklu bağı oluşumuna yol açar.

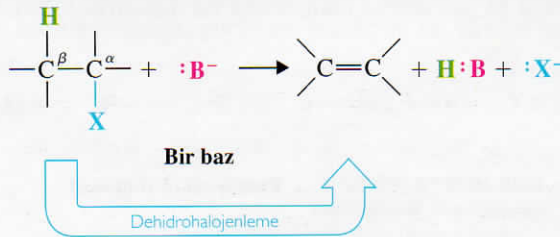


6.16A Dehidrohalojeleme

Alken sentezi için yaygın olarak kullanılan bir yöntem, alkil halojenürün bitişik atomlarından bir HX ayrılmasıdır. Tepkime alkil halojenürün güçlü bir bazla ısıtılmasıyla gerçekleştirilebilir. Aşağıda iki örnek tepkime verilmiştir.



Bunlara benzer tepkimeler, yalnızca hidrojen bromür ayrılması ile sınırlı değildir. Kloroalkanlar hidrojen klorür ayrılması gerçekleştirirken, iyodoalkanlar hidrojen iyodür ayrılması gerçekleştirir ve her iki durumda da alkenler elde edilir. Bu yolla, bir haloalkan, hidrojen halojenürün elementleri ayrıldığında, tepkime genellikle **dehidrohalojeleme** olarak adlandırılır.



S_N1 ve S_N2 tepkimelerinde olduğu gibi, bu tip ayrılmalarda da bir ayrılan grup ve bir elektron çifti olan atak yapan bir birim (baz) bulunur.

Kimyacılar çoğu kez, sübstitüent (örneğin önceki tepkimedeki halojen atomu) taşıyan karbon atomunu genellikle **alfa (α) karbon atomu** ve ona bitişik olan karbon ato-

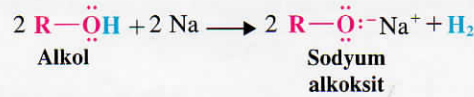
munu da **beta (β) karbon atomu olarak** adlandırırılar. β Karbon atomuna bağlı olan bir hidrojen atomuna ise **β hidrojen atomu** denir. Dehidrohalojenlemede hidrojen atomu β karbonundan ayrıldığından, bu tepkimeler çoğunlukla **β -ayrılmaları** olarak adlandırılırlar. Bu tepkimeler, **1,2-ayrılma tepkimeleri** olarak da anılmaktadırlar.

7. Bölümde dehidrohalojenleme konusuna tekrar döneceğiz, fakat bazı önemli hususları burada inceleyeceğiz.

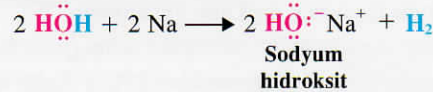
6.16B Dehidrohalojenlemede Kullanılan Bazlar

Dehidrohalojenleme için çeşitli güçlü bazlar kullanılmaktadır. Etanol içerisinde çözülmüş potasyum hidroksit sık kullanılan bir reaktiftir, fakat sodyum etoksit gibi alkolle rin sodyum tuzları farklı avantajlar sağlarlar.

Bir alkolün sodyum tuzu (bir sodyum alkoksit) bir alkolün sodyum metali ile etki-leştirilmesiyle hazırlanabilir:



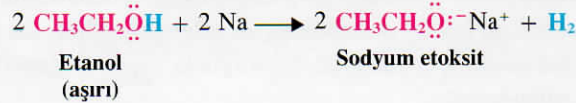
Bu tepkimede alkolden bir hidrojen çıkar ve bu yüzden tepkime, bir **yükseltgenme-in-dirgenme tepkimesidir**. Bir alkali metal olan sodyum, çok güçlü bir indirgendir ve ok-sijen atomuna bağlı hemen bütün hidrojen atomlarını indirger. Sodyumun suyla verdiği çok şiddetli ve patlayıcı olan tepkimesi de aynı tiptir.



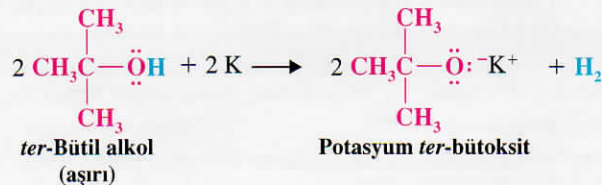
Sodyum alkoksitler, bir alkol ile sodyum hidrürün (NaH) tepkimesinden de hazırla-nabilirler. Hidrür iyonu (H^-) çok kuvvetli bir bazdır.



Sodyum (ve potasyum) alkoksitler genellikle aşırı alkol kullanılarak elde edilirler ve alkolün fazlası tepkimede çözücü olarak rol alır. Sodyum etoksit genellikle bu yolla ha-zırlanır.



Potasyum *ter*-bütoksit de son derece etkin başka bir dehidrohalojenleme reaktifidir.



6.16C Dehidrohalojenleme Tepkimesinin Mekanizması

Ayrılma tepkimeleri değişik mekanizmalarla gerçekleşir. Alkil halojenürlerle olan ay-rılma tepkimelerindeki iki mekanizma, henüz incelediğimiz $\text{S}_\text{N}1$ ve $\text{S}_\text{N}2$ tepkimelerine

çok benzer olmaları nedeniyle özellikle önemlidir. Bu mekanizmalardan biri, **E2 tepkimesi** olarak adlandırılan iki moleküllü bir mekanizma, diğeri ise **E1 tepkimesi** olarak adlandırılan bir moleküllü bir mekanizmadır.

6.17 E2 TEPKİMESİ

İzopropil bromür, propen oluşturmak üzere etanol içerisinde sodyum etoksitle ısıtıldığında, tepkime hızının izopropil bromürün ve etoksit iyonunun derişimine bağılı olduğu görülür. Hız eşitliği her bir reaktanta göre birinci dereceden ve toplam ikinci derecedendir.



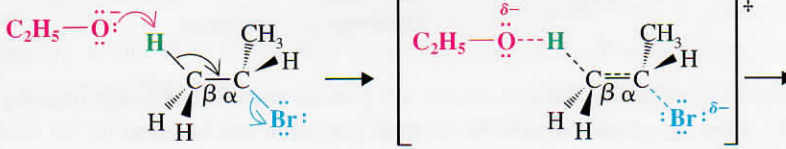
Tepkime tek basamaklı olduğu için hız belirleyici basamaktaki geçiş halinin alkil halojenür ve alkoksit iyonlarının her ikisini de içermesi gerektiği sonucunu çıkarabiliriz. Tepkime iki moleküllü olmalıdır. Dikkate değer deneysel bulgular tepkimenin aşağıdaki yolla olduğunu göstermektedir:

E2 Tepkimesi için Bir Mekanizma

Tepkime:



Mekanizma:



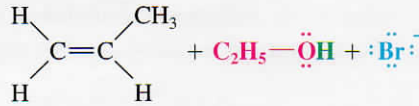
Geçiş hali

Bazik etoksit iyonu, elektron çiftini kullanıp hidrojenle bir bağ oluşturarak β karbonundan bir protonu çıkarmaya başlar. Aynı zamanda, β C—H bağının elektron çifti, ikili bağın π bağını oluşturmak üzere hareket etmeye ve brom da bağı olduğu α karbonundan elektronlarıyla beraber ayrılmaya başlar.

Şimdi, oksijen ile β hidrojeni arasında ve α karbonu ile brom arasında kısmi bağlar vardır. Karbon-karbon bağı da ikili bağ karakterine dönüşmeye başlamıştır.



E2 Ayrılma Mekanizması

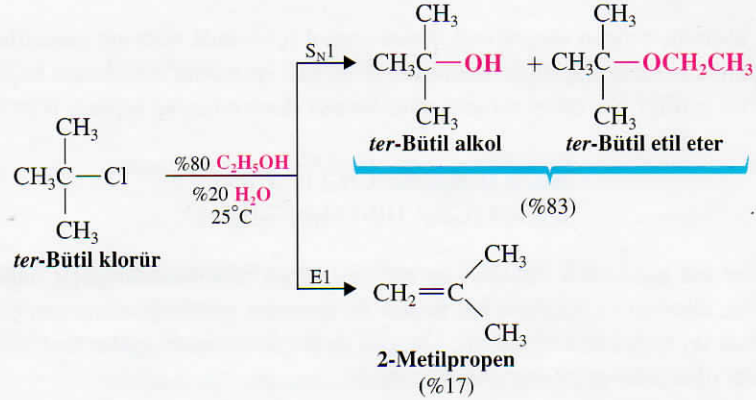


Şimdi alkenin ikili bağı tam olarak oluşmuştur ve her bir karbon atomunda alken, üçgen düzlem geometriye sahiptir. Diğer ürünler, bir etanol molekülü ile bir bromür iyonudur.

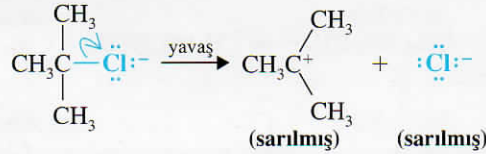
Biz, Altbölüm 7.6C'de E2 tepkimesini daha ileri boyutta incelediğimizde, koparılan hidrojen atomunun ve ayrılan grubun yönlendirilmesinin keyfi olmadığını ve yukarıda gösterildiği gibi, hepsinin aynı düzlemde olması gerektiğini öğreneceğiz.

6.18 E1 TEPKİMESİ

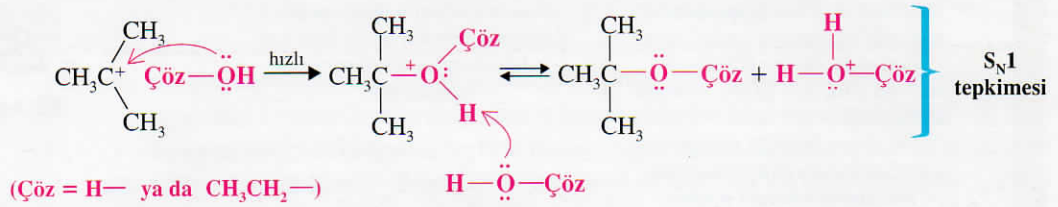
Ayrılmalar, Altbölüm 6.17’de verilenden farklı bir yolla da olabilir. Örneğin, *ter*-bütil klorürün, 25°C’da %80 sulu etanol ile etkileştirilmesi, %83 verimle *yer değiştirme ürünleri* ve %17 verimle bir *ayrılma ürünü* (2-metilpropen) verir.



Her iki tepkime için de başlangıç basamağı, *ter*-bütil kationunun oluşumudur. Bu aynı zamanda her iki tepkimenin de hız belirleyici basamağıdır; bu yüzden tepkimelerin ikisi de bir moleküldür.

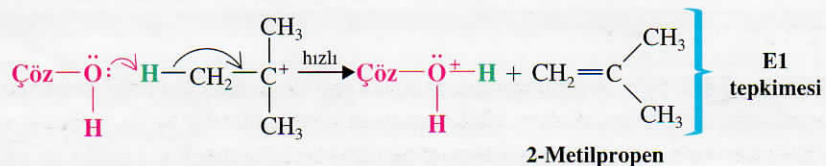


Yer değiştirme mi yoksa ayrılmanın mı olacağı bundan sonraki basamağa bağlıdır (hızlı basamak). Eğer bir çözücü molekülü *ter*-bütil kationun artı karbonu ile bir nükleofil olarak tepkime verirse, ürün olarak *ter*-bütil alkol veya *ter*-bütil etil eter oluşur ve tepkime S_N1’dir.



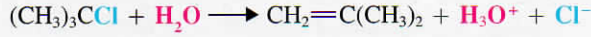
Fakat, bir çözücü molekülü, bir baz olarak davranır ve β hidrojen atomlarından birini bir proton olarak koparırsa, bu durumda ürün 2-metilpropen ve tepkime E1’dir.

E1 tepkimeleri çoğu kere S_N1 tepkimeleriyle yarış halindedir. Diğer bir deyişle, E1 tepkimelerine S_N1 tepkimeleri eşlik eder.



E1 Tepkimesi için Bir Mekanizma

Tepkime:

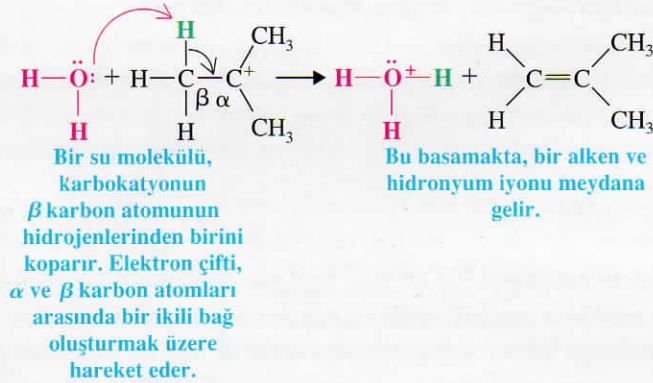


Mekanizma:

1. Basamak



2. Basamak



6.19 AYRILMAYA KARŞI YER DEĞİŞTİRME

Bir nükleofil veya bazın etkin kısmı ortaklaşmamış bir elektron çifti olduğundan, bütün nükleofiller potansiyel bazdır ve bütün bazlar potansiyel nükleofildir. Bundan dolayı, nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri ile ayrılma tepkimelerinin birbirleriyle yarış halindeki tepkimeler olmaları şaşırtıcı değildir.

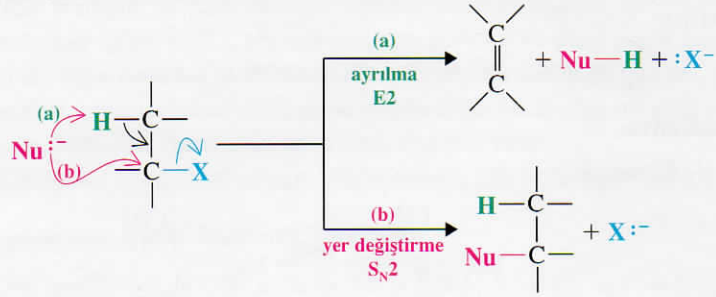
6.19A E2'ye karşı S_N2

E2 mekanizmasıyla olan ayrılma tepkimelerinde yüksek derişimde kuvvetli bazlar kullanılır (ve bu yüzden kuvvetli nükleofilin derişimi de yüksektir), S_N2 yoluyla olan yer değiştirme tepkimeleri genellikle ayrılma tepkimeleriyle yarışır. Nükleofil (baz) β hid-

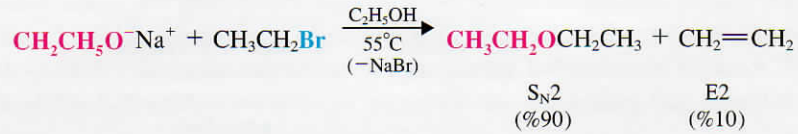


Bu altbölüm, yer değiştirme ve ayrılma arasındaki yarışmayı etkileyen çeşitli etkenleri birlikte incelemektedir.

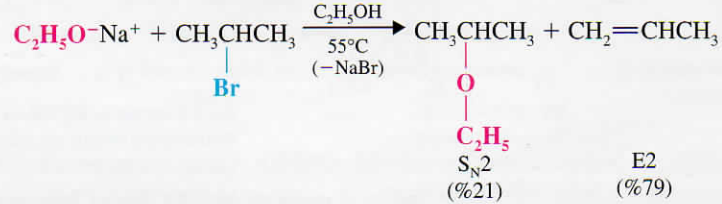
rojen atomuna atak yaptığında ayrılma meydana gelir. Nükleofil, ayrılan grubu taşıyan karbon atomuna saldırdığı zaman ise yer değiştirme olur.



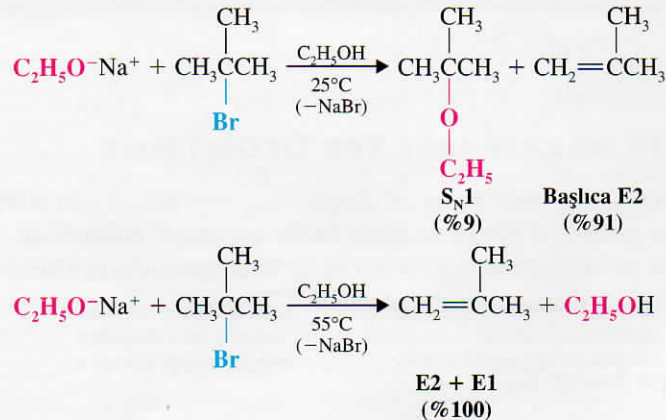
Substrat, *birincil* bir halojenür ve baz etkisit iyonu ise yer değiştirme yüksek oranda ön plana çıkar, çünkü baz, ayrılan grubu taşıyan karbon atomuna kolaylıkla yaklaşabilir.



Fakat tepkime *ikincil* halojenürlerle gerçekleştirildiğinde, sterik engel yer değiştirmeyi zorlaştıracığından, ayrılma tepkimesi tercih edilir.



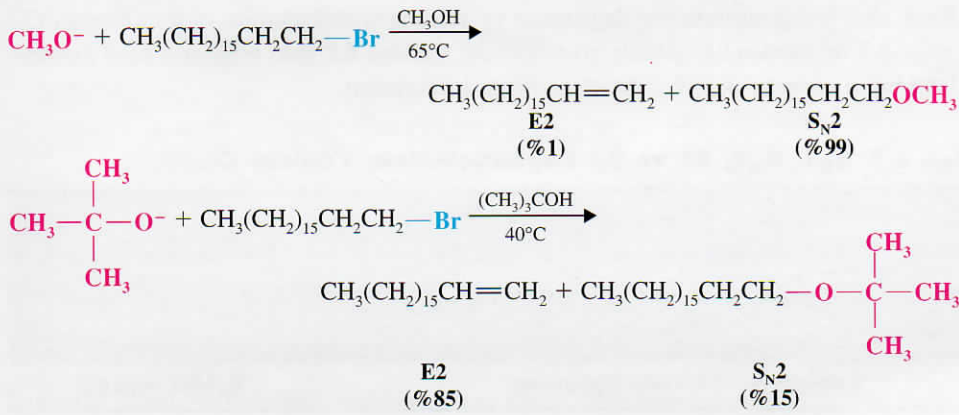
Üçüncül halojenürlerle bir S_N2 tepkimesi oluşamaz, bu yüzden, özellikle tepkime yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilirse, büyük oranda ayrılma tepkimesi yeğlenir. Meydana gelen herhangi bir yer değiştirme tepkimesi de S_N1 mekanizması üzerinden yürümelidir.



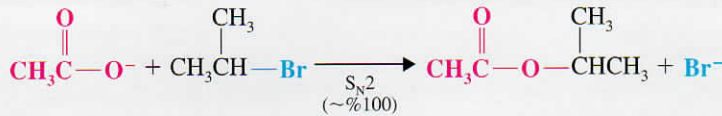
Sıcaklığı yükseltmek, ayrılmaları (E1 ve E2) yer değiştirmelerin önüne geçirir. Nedeni şudur: Ayrılmalar yer değiştirmeye göre daha yüksek bir serbest aktifleşme

enerjisine sahiptir, çünkü ayrılmalarda bağ değişimleri daha çoktur (daha fazla bağ kırılmakta ve oluşmaktadır). Sıcaklık artışı enerji engelini yenmek için daha fazla moleküle yeterli enerji sağlayacağından, hem yer değiştirme, hem de ayrılma tepkimelerinin hızını artırır; bununla birlikte, ayrılma için enerji engeli daha yüksek olduğundan, bu engeli geçebilecek moleküllerin oranı önemli ölçüde artar.

Tepkime sıcaklığını artırmak, bir alkil halojenürün ayrılma tepkimesini öne geçirmenin yollarından biridir. Diğer bir yol, *ter*-bütoksit iyonu gibi **sterik engelli güçlü bir baz** kullanmaktır. *ter*-Bütoksitin hacimli metil grupları yer değiştirme yoluyla olacak bir tepkimeyi engellerler, ayrılma tepkimelerini öne geçirirler. Aşağıdaki iki tepkime, bu etkiye ait bir örnektir. Nispeten daha az hacimli olan metoksit iyonu oktadesil bromür ile baskın olarak *yer değiştirme* verirken, hacimli *ter*-bütoksit başlıca *ayrılma* tepkimesi vermektedir.



E2 ve S_N2 tepkimelerinin birbirlerine göre hızlarını etkileyen diğer bir etken de, baz/nükleofilin bazlık gücü ve polarlanabilmesidir (kutuplaşabilmesidir). Amit (NH₂⁻) iyonu veya bir alkoksit iyonu (özellikle hacimli olanı) gibi kuvvetli ve az miktarda kutuplaşabilen bir bazın kullanılması, ayrılma (E2) olasılığını artırır. Klorür (Cl⁻) iyonu veya asetat iyonu gibi zayıf bir bazın veya Br⁻, I⁻, RS⁻ gibi zayıf fakat oldukça fazla kutuplaşabilen bir iyonun kullanılması, yer değiştirme (S_N2) olasılığını artırır. Örneğin asetat iyonu, izopropil bromür ile neredeyse sadece S_N2 yoluyla tepkime verir.



Daha kuvvetli baz olan etoksit iyonu (Altbölüm 6.16B) aynı bileşikle başlıca E2 mekanizması üzerinden tepkime verir.

6.19B Üçüncül Halojenürler: E1'e karşı S_N1

E1 tepkimesi ve S_N1 tepkimesinin ortak bir ara ürün oluşumu üzerinden yürümesi nedeniyle bu iki tepkime, tepkimeleri etkileyen etkenlere benzer yollarla cevap verirler. E1 tepkimeleri, kararlı karbokasyonlar oluşturabilen substratlarla (yani üçüncül halojenürlerle), ayrıca zayıf nükleofillerin (zayıf bazların) ve genellikle polar çözücülerin kullanılması ile öne geçerler.

Karbokasyon üzerinden yürüyen her iki tepkimenin de serbest aktifleşme enerjileri çok küçük olduğundan, (bir proton kaybı veya çözücünün bir molekülü ile birleşme yoluyla oluşan) S_N1 ve $E1$ ürünleri arasındaki bağıl dağılımı etkilemek genellikle çok zordur.

Özellikle düşük sıcaklıklarda, bir moleküllü tepkimelerin çoğunda S_N1 tepkimeleri $E1$ tepkimelerinin önüne geçer. *Yine de, genellikle, üçüncül halojenürlerin yer değiştirme tepkimeleri sentetik yöntemler olarak yaygın olarak kullanılamaz. Bu tür halojenürler ayrılma tepkimesini daha kolay verirler.*

Tepkime sıcaklığının yükselmesi $E1$ mekanizması yoluyla olan tepkimeyi, S_N1 mekanizması yoluyla olanlara göre daha baskın hale getirir. *Fakat, ayrılma ürünü istenirse, tepkime sıcaklığını yükseltmek yerine, güçlü bir baz eklemek ve tepkimeyi $E2$ ye zorlamak daha uygundur.*

6.20 GENEL ÖZET

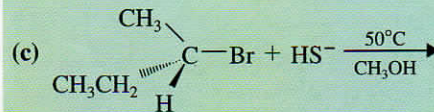
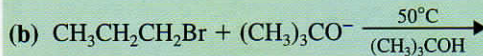
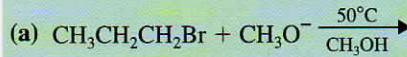
Basit alkil halojenürlerin yer değiştirme ve ayrılma tepkimelerinin mekanizmaları Çizelge 6.7'de özetlendiği şekilde gösterilebilir. Çizelge 6.7'deki bilgilerin nasıl kullanılabildiğini gösterecek birkaç örnek problem inceleyelim.

Çizelge 6.7 S_N1 , S_N2 , $E1$ ve $E2$ Tepkimelerinin Toplam Özeti

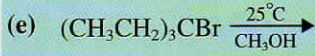
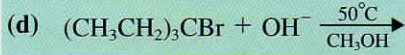
| CH_3X | RCH_2X | $\begin{array}{c} R \\ \\ RCHX \end{array}$ | $\begin{array}{c} R \\ \\ R-C-X \\ \\ R \end{array}$ |
|-----------------------------------|---|--|--|
| Metil | 1° | 2° | 3° |
| Yalnızca iki moleküllü tepkimeler | | | $S_N1/E1$ veya $E2$ |
| S_N2 tepkimeleri verir | Hacimli ve güçlü bir baz [örneğin $(CH_3)_3CO^-$ gibi] kullanılmadığında başlıca S_N2 , güçlü ve hacimli bazlar kullanıldığında da başlıca $E2$ verir | Zayıf bazlarla (örneğin I^- , CN^- , RCO_2^- gibi) başlıca S_N2 ve güçlü bazlarla (örneğin RO^- gibi) başlıca $E2$ verir | S_N2 Tepkimesi vermez. Solvoliz ile $S_N1/E1$ verir, ve düşük sıcaklıkta S_N1 yeğlenir. Güçlü bir baz kullanıldığı zaman [örneğin (RO^-) gibi] $E2$ baskındır. |

➤ Örnek Problem

Aşağıdaki tepkimelerin her birinde oluşmasını beklediğiniz ürün (veya ürünleri) yazınız. Her bir durumda, ürünü oluşturacak mekanizmayı (S_N1 , S_N2 , $E1$ ve $E2$) belirtiniz ve her biri için bağıl miktarları tahmin ediniz (yani ürün tek ürün mü olacak, ana ürün mü olacak, yan ürün mü olacak?)



Toplam Özet

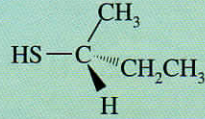


Cevap

(a) Substrat, bir 1° halojenürdür. Baz/nükleofil, güçlü bir baz ve iyi bir nükleofil olan (fakat hacimli olmayan) metoksittir (CH_3O^-). Çizelge 6.7'ye göre, çoğunlukla $\text{S}_\text{N}2$ 'yi bekleyebiliriz ve ana ürün $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ olmalıdır. Yan ürün de E2 yoluyla oluşabilecek olan $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ olabilir.

(b) Substrat, yine bir 1° halojenürdür. Fakat, baz/nükleofil, güçlü ve hacimli bir baz olan $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ tir. Bu yüzden biz, E2 yoluyla oluşacak olan propenin ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) ana ürün; $\text{S}_\text{N}2$ yoluyla oluşacak $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 'ün de yan ürün olacağını söyleyebiliriz.

(c) Reaktant, 2° bir halojenür olan (S)-2-bromobütandır ve ayrılan grup stereomerkeze bağlıdır. Baz/nükleofil, güçlü bir nükleofil fakat zayıf bir baz olan HS^- dir. Stereomerkezde bir konfigürasyon devrilmesine yol açan ve aşağıdaki (R) izomerini meydana getirecek olan $\text{S}_\text{N}2$ tepkimesi beklenmelidir.



(d) Baz/nükleofil, güçlü bir baz ve güçlü bir nükleofil olan OH^- dir. Fakat substrat, 3° halojenürdür, bu yüzden $\text{S}_\text{N}2$ bekleyemeyiz. Ana ürün E2 yoluyla oluşacak olan $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ olmalıdır. Yüksek sıcaklıkta ve güçlü bir bazın varlığında, bir $\text{S}_\text{N}1$ ürünü olan $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 'ün önemli bir miktarda oluşmasını beklememeliyiz.

(e) Bu tepkime solvolizdir. Tek baz/nükleofil, zayıf bir baz ve zayıf bir nükleofil olan çözücü, yani CH_3OH 'dir (bu yüzden E2 tepkimesi vermez). Substrat üçüncül olduğundan $\text{S}_\text{N}2$ olmayacaktır. Düşük sıcaklıkta $\text{S}_\text{N}1$ yoluyla oluşacak $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ bileşiği meydana gelir. E1 Yoluyla oluşacak bir yan ürün olarak da $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ beklenebilir.

Anahtar Terimler ve Kavramlar

Nükleofilik yer değiştirme tepkimesi Altbölüm 6.3

Nükleofil Altbölmeler 6.3, 6.4, 6.14B

Substrat Altbölüm 6.3

Ayrılan grup Altbölmeler 6.5, 6.14E

$\text{S}_\text{N}2$ tepkimesi Altbölmeler 6.6–6.9, 6.14, 6.19A

Geçiş hali Altbölüm 6.7

Konfigürasyon devrilmesi Altbölüm 6.9

$\text{S}_\text{N}1$ tepkimesi Altbölmeler 6.10, 6.11, 6.13, 6.14, 6.19B

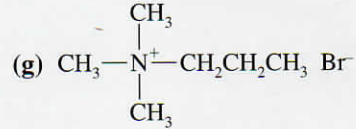
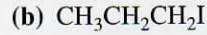
Karbokatyon Altbölmeler 6.11, 6.12

Solvoliz Altbölüm 6.13B

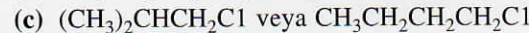
| | |
|---------------------|--------------------------|
| Sterik etki | Alt bölüm 6.14A |
| Sterik engel | Alt bölüm 6.14A |
| Aprotik çözücü | Alt bölüm 6.14C |
| Polar protik çözücü | Alt bölüm 6.14D |
| Ayrılma tepkimesi | Alt bölüm 6.16 |
| E1 tepkimesi | Alt bölümler 6.18, 6.19B |
| E2 tepkimesi | Alt bölümler 6.17, 6.19A |

EK PROBLEMLER

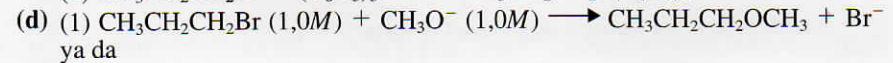
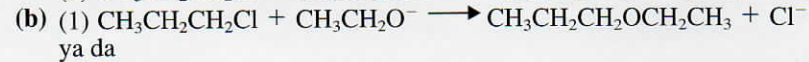
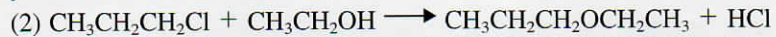
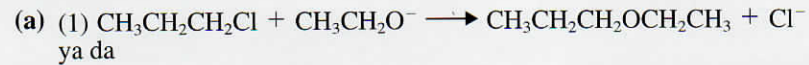
6.13 Propil bromürün nükleofilik yer değiştirme tepkimesini kullanarak aşağıdaki bileşiklerin her birini nasıl sentezleyebileceğinizi gösteriniz. (İstediğiniz bileşikleri kullanabilirsiniz)



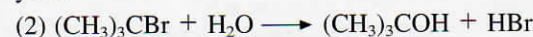
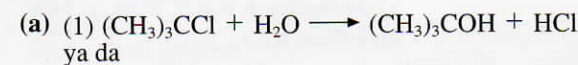
6.14 $\text{S}_{\text{N}}2$ Mekanizması ile hangi halojenürün daha hızlı tepkime vereceğini beklersiniz? Cevabınızı açıklayınız.



6.15 Protik bir çözücü içerisinde her bir tepkime çiftinden hangisi daha hızlı $\text{S}_{\text{N}}2$ tepkimesi verir?



6.16 Aşağıdaki her bir tepkime çiftinden hangisi daha hızlı $\text{S}_{\text{N}}1$ tepkimesi verir? Cevabınızı açıklayınız.



* Yıldızla işaretlenmiş problemler "çözülmesi daha zor olan problemler"dir.

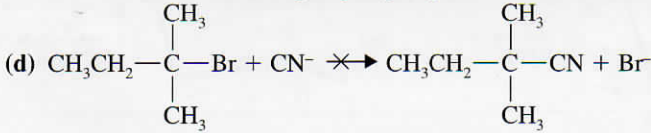
- (b) (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HCl}$
ya da
(2) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3 + \text{HCl}$
- (c) (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} (1,0M) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- (1,0M) \xrightarrow{\text{EtOH}} (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$
ya da
(2) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} (2,0M) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- (1,0M) \xrightarrow{\text{EtOH}} (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$
- (d) (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} (1,0M) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- (1,0M) \xrightarrow{\text{EtOH}} (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$
ya da
(2) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} (1,0M) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- (2,0M) \xrightarrow{\text{EtOH}} (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$
- (e) (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HCl}$
ya da
(2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$

6.17 Çıkış maddesi olarak metil, etil veya siklopentil halojenürler, gerekli çözücüler ve inorganik maddeleri kullanarak aşağıdakilerin her birinin sentezini tasarlayınız. Bir basamaktan daha fazlası gerekli olabilir, fakat problemin daha önceki şıklarında yaptıklarınızı yeniden tekrar etmeyiniz.

- (a) CH_3I (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (g) CH_3CN (j) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$
(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ (e) CH_3SH (h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (k) Siklopenten
(c) CH_3OH (f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ (i) CH_3OCH_3

6.18 Aşağıda varsayımsal bazı nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini görüyorsunuz. Belirtilen ürünler uygun bir hızda oluşmadığından, bunların hiç biri sentetik olarak yararlı değildir. Her bir durumda, tepkimenin gösterildiği şekilde gerçekleşmemesinin nedenlerini açıklayınız.

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \not\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3^-$
(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \not\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^-$
(c) $\square + \text{OH}^- \not\rightarrow {}^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



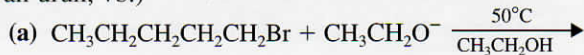
- (e) $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \not\rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$
(f) $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \not\rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$

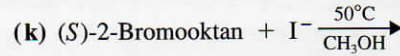
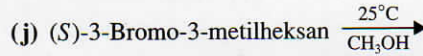
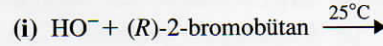
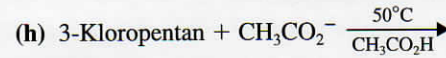
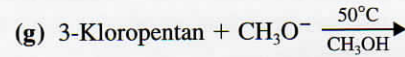
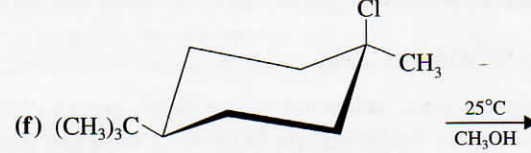
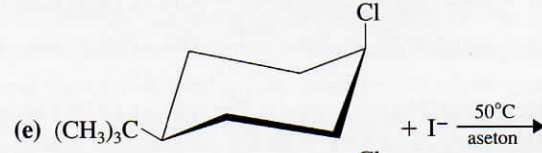
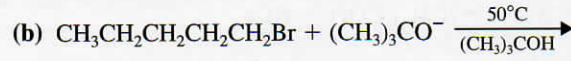
6.19 Etanol içerisinde KOH kullanılarak yapılan dehidrohalojenleme ile hem 1-bromo-2-feniletandan hem de 1-bromo-1-feniletandan stiren ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$) hazırlamanız istenseydi daha iyi bir alken verimi için çıkış maddesi olarak hangi halojenürü seçerdiniz? Cevabınızı açıklayınız.

6.20 Göreviniz, aşağıdaki tepkimelerden birini kullanarak izopropil metil eter $[\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ hazırlamak olsun. Hangi tepkime daha iyi verimle yürüyecektir? Seçiminizin nedenini açıklayınız.

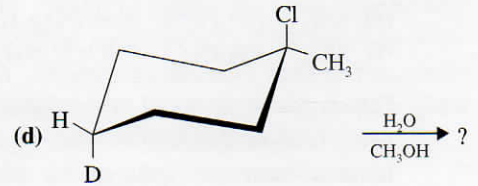
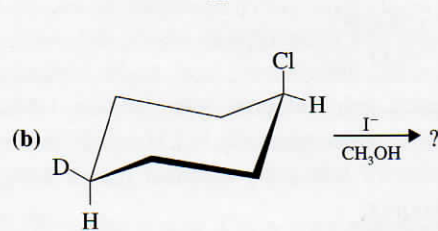
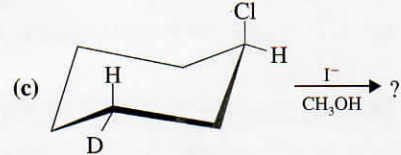
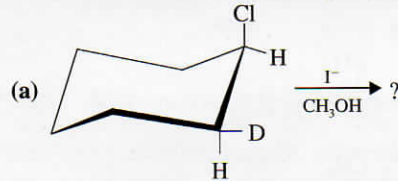
- (1) $\text{CH}_3\text{ONa} + (\text{CH}_3)_2\text{CHI} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
(2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHONa} + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

6.21 Aşağıdaki tepkimelerin her birinden hangi ürün veya ürünlerin oluşmasını beklersiniz? Her bir şıkta ürünün hangi mekanizma ile ($\text{S}_\text{N}1$, $\text{S}_\text{N}2$, $\text{E}1$ ya da $\text{E}2$) oluşacağını belirtiniz ve her bir ürünün bağıl miktarını tahmin ediniz (yani, tek ürün, ana ürün, yan ürün, vb.)





6.22 Aşağıdaki döteryumla etiketlenmiş bileşiklerin yer değiştirme ürünlerinin yapılarını konformasyonlarıyla gösteriniz.



6.23 Etil bromür ve izobütil bromürün her ikisi de birincil halojenür olmasına rağmen, etil bromür, izobütil bromürden 10 kat daha hızlı $\text{S}_\text{N}2$ tepkimesi verir. Her bir bileşik güçlü bir baz/nükleofil ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) ile etkileştirildiğinde, izobütil bromür, etil bromürün tam aksine, yer değiştirme ürününden daha çok ayrılma ürünü verir. Bu sonucu nasıl açıklarsınız?

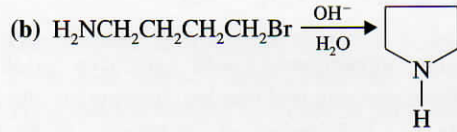
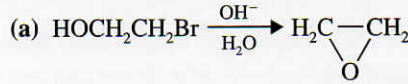
6.24 I^- iyonunun $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ile olan tepkimesini göz önüne alınız. (a) Tepkimenin $\text{S}_\text{N}1$ mi yoksa $\text{S}_\text{N}2$ mekanizmasıyla mı gerçekleşmesini beklersiniz? 60°C 'da tepkime hız sabiti, $5 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'dir. (b) $[\text{I}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ve $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ise tepkime hızı nedir? (c) Eğer $[\text{I}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ve $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ise tepkime hızı nedir? (d) $[\text{I}^-] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ve $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}] = 0,1$

mol L⁻¹ ise tepkime hızı nedir? (e) [I⁻] = 0,2 mol L⁻¹ ve [CH₃CH₂Cl] = 0,2 mol L⁻¹ ise tepkime hızı nedir?

6.25 Aşağıdaki protik bir çözücü içerisinde reaktif çiftlerinden hangisi daha güçlü nükleofilik özellik gösterir?

- | | |
|---|---|
| (a) CH ₃ NH ⁻ ya da CH ₃ NH ₂ | (e) H ₂ O ya da H ₃ O ⁺ |
| (b) CH ₃ O ⁻ ya da $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$ | (f) NH ₃ ya da NH ₄ ⁺ |
| (c) CH ₃ SH ya da CH ₃ OH | (g) H ₂ S ya da HS ⁻ |
| (d) (C ₆ H ₅) ₃ N ya da (C ₆ H ₅) ₃ P | (h) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$ ya da OH ⁻ |

6.26 Aşağıdaki tepkime ürünlerini açıklayıcı mekanizmaları yazınız.



6.27 Alkil klorür ve alkil bromürlerin S_N2 tepkimelerinin çoğu, ortama sodyum iyodür veya potasyum iyodür katılmak suretiyle katalizlenir. Örneğin, metil bromürün hidrolizi, sodyum iyodür varlığında çok daha hızlı gerçekleşir. Bu sonucu nasıl açıklarsınız?

6.28 Aşağıdaki gözlemleri açıklayınız: Metanol ve su karışımı içerisinde *ter*-bütil bromür, sodyum metoksitle etkileştirildiğinde, sodyum metoksit derişiminin artırılması, *ter*-bütil alkol ve *ter*-bütil metil eterin oluşum hızında farkedilir bir değişime yol açmaz. Fakat, sodyum metoksit derişiminin artırılması *ter*-bütil bromürün tükenme hızında belirgin bir değişikliğe neden olur.

6.29 (a) *ter*-Bütil klorürün 2-metilpropene dönüşümünde olduğu gibi, genel olarak bir üçüncül alkil halojenürün alkene dönüşümündeki genel bir problemi göz önüne alınız. Ayrılmanın, yer değiştirmeden daha fazla olmasını sağlamak için hangi deneysel şartları seçersiniz? (b) Problemi tersinden, bir üçüncül alkil halojenürün yer değiştirmesini gerçekleştirmek olarak düşünün. Örnek olarak *ter*-bütil klorürün *ter*-bütil etere dönüşümünü kullanınız. Bu eteri, mümkün olan en yüksek verimde elde etmek için hangi deneysel şartları kullanırsınız?

6.30 1-Bromobisiklo[2.2.1]heptan, hem S_N2 hem de S_N1 tepkimelerine karşı son derece duyarsızdır. Bu davranışı açıklayınız.

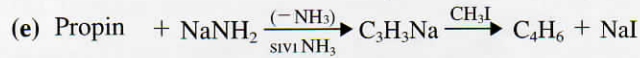
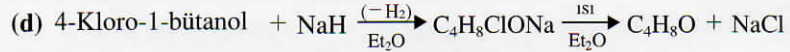
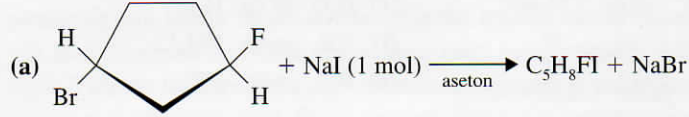
6.31 Etil bromür, metanol içerisinde potasyum siyanür ile tepkime verdiğinde ana ürün CH₃CH₂CN'dir. Fakat, biraz da CH₃CH₂NC oluşur. Siyanür iyonu ve her iki ürün için Lewis yapılarını yazınız ve tepkimenin yürüyüşünün mekanistik açıklamasını yapınız.

6.32 Uygun alkil halojenürlerden başlayarak ve diğer gerekli reaktifleri kullanarak aşağıdaki her bir sentez için bir tasarım yapınız. Bir sentez için farklı ihtimaller olduğunda, en iyi verimi sağlayacak olanı seçme hususunda dikkatli olmalısınız.

- | | |
|---|---|
| (a) Bütil <i>sek</i> -bütil eter | (g) (<i>S</i>)-2-Pentanol |
| (b) CH ₃ CH ₂ SC(CH ₃) ₃ | (h) (<i>R</i>)-2-İyodo-4-metilpentan |
| (c) Metil neopentil eter | (i) (CH ₃) ₃ CCH=CH ₂ |

- (d) Metil fenil eter (j) *cis*-4-izopropilsikloheksanol
 (e) $C_6H_5CH_2CN$ (k) (*R*)- $CH_3CH(CN)CH_2CH_3$
 (f) $CH_3CO_2CH_2C_6H_5$ (l) *trans*-1-İyodo-4-metilsikloheksan

6.33 Aşağıdaki tepkimelerin her birinde oluşacak ürünlerin yapılarını yazınız.



6.34 *ter*-Bütil bromür S_N1 hidrolizine uğradığında, sulu çözeltiye ortak iyon içeren bir bileşik, örneğin NaBr ilave etmenin tepkime hızı üzerine bir etkisi yoktur. Diğer yandan, $(C_6H_5)_2CHBr$ S_N1 hidrolizine uğratıldığında, NaBr ilavesi tepkimeyi yavaşlatır. $(C_6H_5)_2CH^+$ katyonunun $(CH_3)_3C^+$ katyonundan çok daha kararlı olduğu bilinir (niçin böyle olduğunu Altbölüm 15.12A'da göreceğiz); bu durumda, bu iki bileşiğin farklı davranışını açıklayınız.

6.35 Aşağıdaki alkil halojenürler, etanol ve su karışımı içerisinde (%80 C_2H_5OH /%20 H_2O) 55 °C'da hidrolize tabi tutulduğunda, tepkime hızları aşağıdaki sırayı göstermektedir.



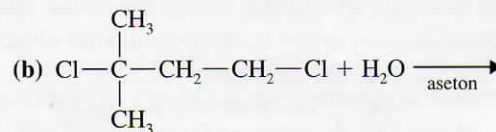
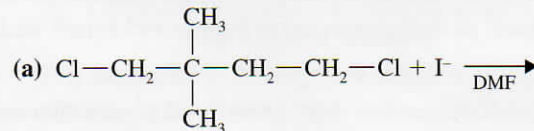
Etkinlik sırası için bir açıklama getiriniz.

6.36 1° Alkil halojenürlerin nitrit tuzları ile tepkimesi RNO_2 ve $RONO$ bileşiklerinin her ikisini de oluşturur. Bu davranışı açıklayınız.

6.37 Çözücü polaritesinin artması, aşağıdaki nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinin her birinin hızı üzerine nasıl bir etki yapar?



6.38 Aynı derişimdeki iki reaktantın aynı reaktif için veya bir reaktantın aynı moleküldeki iki reaktif için yarıştığı tepkimeler, yarışan tepkimelerdir. Aşağıdaki yarışan tepkimelerin her birinden oluşacak ana ürünü tahmin ediniz.



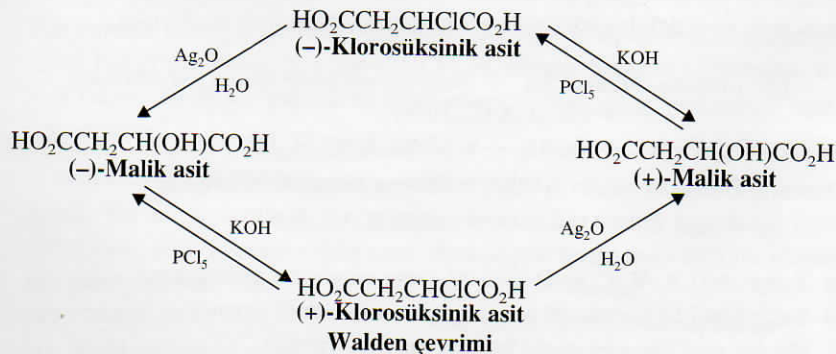
6.39 S_N2 Tepkimelerinin tersine, S_N1 tepkimeleri, nispeten daha az nükleofilik seçicilik gösterir. Yani, tepkime ortamında birden fazla nükleofil olduğunda, S_N1 tepkimeleri, zayıf nükleofillerle güçlü nükleofiller arasında çok az bir ayırım yapma eğilimi gösterir. Halbuki S_N2 tepkimeleri, belirgin bir ayırım yapma eğilimi gösterirler. (a) Bu davranışı açıklayınız. (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$, $0,01 M NaCN$ ile etanol içerisindeki tepkimesi sonucu ana ürün olarak $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$ oluştururken, aynı şartlarda $(CH_3)_3CCl$ nin ana ürün olarak $(CH_3)_3COCH_2CH_3$ oluşmasını nasıl açıklarsınız?

***6.40** Gaz fazında, *ter*-bütil klorürün karbon-klor bağının homolitik bağ ayrışma enerjisi (Altbölüm 10.2A), $+328 \text{ kJ mol}^{-1}$; *ter*-bütil radikalının iyonlaşma potansiyeli $+715 \text{ kJ mol}^{-1}$; ve klorun elektron ilgisi -330 kJ mol^{-1} 'dir. Bu verileri kullanarak, gaz fazında *ter*-bütil klorürün, *ter*-bütil katyon ve klorür iyonuna dönüşmesi için olan entalpi değişimini hesaplayınız (bulduğunuz değer, karbon-klor bağının heterolitik bağ ayrışma enerjisidir).

***6.41** Gaz fazında, kloroetanin, etanol ve hidrojen klorür oluşturmak üzere su ile tepkimesinde, $\Delta H^\circ = +26,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $\Delta S^\circ = +4,81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir (25°C 'da). (a) İki terimden hangisi tepkimenin gerçekleşmesi için lehtedir? (b) Tepkime için ΔG° 'yi hesaplayınız. Şimdi tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hususunda ne söyleyebilirsiniz? (c) Tepkime denge sabitini hesaplayınız. (d) Sulu çözeltideki tepkime denge sabiti, şimdi hesapladığınızdan çok daha büyüktür. Bunu nasıl açıklarsınız?

***6.42** (*S*)-2-Bromopropanoik asit [$(S)\text{-CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{H}$] derişik sodyum hidroksit ile tepkime verdiğinde, (asitlendirmeden sonraki) ürün, yaygın olarak (*R*)-laktik asit olarak bilinen (*R*)-2-hidroksipropanoik asittir [$(R)\text{-CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$] Elbette bu S_N2 tepkimesinden beklenen stereokimyasal olarak normal bir sonuçtur. Fakat, aynı tepkime, Ag_2O beraberliğinde (burada Ag^+ , bir Lewis asidi rolü görür) seyreltik hidroksit iyonu ile gerçekleştirildiğinde *konfigürasyon aynı kalır* ve (*S*)-2-hidroksipropanoik asit oluşur. Bu tepkimenin mekanizması, *komşu grup katılımı* olarak adlandırılan bir olay içerir. Ag^+ ve seyreltik sodyum hidroksit kullanıldığında, net olarak konfigürasyon korunur. Bu tepkime için ayrıntılı bir mekanizma yazınız.

***6.43** Bir kimyasal tepkimedeki konfigürasyon devrilmesi olgusu, 1896'da Paul von Walden tarafından bulundu (Altbölüm 6.7). Walden'in konfigürasyon devrilmesi kanıtları aşağıdaki çevrime dayanmaktaydı:



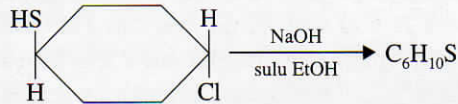
(a) Bir önceki problemdeki cevabınıza dayalı olarak, Walden çevrimindeki hangi tepkime muhtemelen konfigürasyon devrilmesi ile, hangi tepkime muhtemelen konfigürasyonun korunması ile olmaktadır? (b) Eksi optik çevirmeye sahip malik asitin (S) konfigürasyona sahip olduğu şimdi biliniyor. Walden çevrimindeki diğer bileşiklerin konfigürasyonları nedir? (c) Walden, (+)malik asidin PCl_5 yerine tiyonil klorür ile muamele edilmesi ile tepkime ürününün (+)-klorosüksinik asit olduğunu da buldu. Bu sonucu nasıl açıklarsınız? (d) (–)-Malik asit ve tiyonil klorür tepkimesinin aynı stereokimyaya sahip olduğunu varsayarak, PCl_5 yerine tiyonil klorür kullanmak yoluyla Walden çevrimini yeniden yazınız.

***6.44** (R)-(3-Kloro-2-metilpropil) metil eter (A), sulu etanol içerisindeki sodyum azür ile tepkimesi sonucu (S)-(3-azido-2-metilpropil) metil eter (B) verir. A Bileşiği, $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ yapısına sahiptir.

(a) A ve B'nin her ikisi için de kama-çizgi formülünü gösteriniz.

(b) Tepkime esnasında konfigürasyonda bir değişme olur mu?

***6.45** Aşağıdaki tepkimeden çıkacak ürünün yapısını tahmin ediniz:



Ürün, $1620\text{--}1681\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kırmızı ötesi soğurma göstermemektedir.

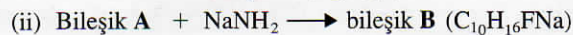
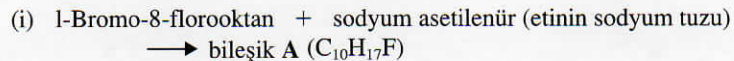
***6.46** *cis*-4-Bromosikloheksanol $\xrightarrow[\text{t-BuOH}]{\text{t-BuO}^-}$ rasemik $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (C bileşiği)

C Bileşiği, $1620\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kırmızı ötesi soğurmaya sahiptir. C ürününü yazınız ve (R) ve (S) enantiyomerlerini tanımlayınız.



ÖĞRENME GRUBU PROBLEMLERİ

- (1S,2R)-1-Bromo-1,2-dimetilsikloheksanın oda sıcaklığında %80 H_2O /%20 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ içerisindeki solvoliz tepkimesini göz önüne alınız.
 - Bu tepkimeden kimyasal olarak oluşabilecek makul ürünlerin hepsini yazınız ve hangilerinin ana ürün olabileceğini tahmin ediniz.
 - Ana ürün oluşumu için ayrıntılı mekanizma yazınız.
 - Ana ürün oluşumunda yer alan bütün geçiş hallerinin yapılarını yazınız.
- Afrika çalılarında çıkarılan toksik bir doğal ürün olan ω -florooleik asitin sentezinin ilk basamaklarından alınmış olan aşağıdaki tepkime serisini göz önüne alınız. (ω -Florooleik asit, fare zehiri olarak da adlandırılır ve fareleri öldürmek için kullanıldığı gibi, kabileler arası savaşlarda ok zehiri olarak da kullanılmıştır. Sentezi tamamlamak için aşağıdakilerden başka iki basamağa daha ihtiyaç duyulur.)



- Yukarıdaki A, B, C ve D bileşiklerinin yapılarını aydınlatınız.
- Yukarıdaki tepkimelerin her biri için mekanizma yazınız.
- Her bir tepkime için geçiş halinin yapısını yazınız.



Alkenler ve Alkinler I: Özellikleri ve Elde Edilişleri. Alkil Halojenürlerin Ayrılma Tepkimeleri

Hücre Zarı Geçirgenliği

Hücre zarları, hücrelerin iç ve dış ortamları arasında seçici bir engel olarak işlevlerini düzgün bir şekilde yerine getirebilmeleri için geçirgen olarak kalmalıdır. Hücre zarı geçirgenliğini etkileyen bir etken, zardaki doymuş ve doymamış yağ asitlerinin oranlarıdır. Balık gibi soğukkanlı hayvanlar; hücre zarlarının geçirgenliğini, doymamış yağ asitlerinin doymuş yağ asitlerine oranını değiştirerek çevrelerinin sıcaklığına göre ayarlarlar. Kuzey geyikleri soğuk bir ortamda yaşadıklarından, bacaklarındaki hücre zarlarının doymamış yağ asitleri oranı vücutlarının iç kısımlarında bulunanlara göre daha yüksektir ve böylece, hücre zarlarını en yüksek geçirgenlikte tutarlar. Bu örneklerde, molekül yapısı, fiziksel özellikler ve biyolojik işlevleri arasında önemli ilişkiler görülmektedir. Şimdi de doymuş ve doymamış yağ asitlerinin yapılarını inceleyeceğiz.

Yağ asitleri, bir karboksilik asit grubuna bağlı uzun hidrokarbon zincirleri bulunduran karboksilik asitlerdir. (Hayvanlardaki bir çok yağ asidi 16 veya 18 karbon atomu bulundurmaktadır). Doymuş bir yağ asidi, molekülündeki hidrokarbon zincirinde ikili bağ bulundurmaz (molekül hidrojenle “doyurulmuştur”). Doymamış bir yağ asidi

ise molekülünde en az bir ikili bağ içerir. Bu ikili bağın molekülde bulunuşu hücre zarı geçirgenliğinde ne gibi değişiklikler yapar? Tereyağıyla zeytinyağı arasındaki farkı düşünün. Tereyağı, daha çok doymuş yağ asidi bulundurur. Tereyağındaki doymuş yağ asitlerinin hidrokarbon zincirleri düzgün ve doğru şekildedir ve molekül oda sıcaklığında katıdır. Diğer taraftan zeytinyağı, büyük oranda doymamış yağ asidi içermektedir. Zeytinyağındaki yağ asitlerinin alken ikili bağları birbirine göre cis konfigürasyonundadır ve yağ asidinin hidrokarbon zinciri de dolaşmış bir ip görünümündedir. Sonuç olarak, zeytinyağındaki doymamış yağ asitleri, kolaylıkla düzgün bir sıra oluşturamazlar ve bu yüzden aynı karbon sayılı doymuş yağ asitlerinden daha düşük erime noktalarına sahiptirler. Tereyağı, doymuş yağ asidi bakımından zeytinyağına göre daha zengin olduğundan katı haldedir. Hücre zarlarının geçirgenliği de benzer şekilde etkilenmektedir. Doymuş yağ asitlerinin oranı ne kadar yüksek olursa, hücre zarındaki geçirgenlik de o kadar azalır, tersi durumda da geçirgenlik yükselir.

7.1 Giriş

7.2 Alken

Diastereomerlerinin

(E)-(Z) Sistemiyle

Adlandırılması

7.3 Alkenlerin Bağlı

Kararlılıkları

7.4 Sikloalkenler

7.5 Ayrılma Tepkimeleri

Üzerinden Alkenlerin

Sentezi

7.6 Alkil Halojenürlerden

Hidrojen Halojenür

Çıkarılması

(Dehidrohalojenleme)

7.7 Alkollerden Su

Çıkarılması (Dehidrasyon)

7.8 Karbokasyon

Kararlılığı ve Moleküler

Çevrilmelerin Meydana

Gelişi

7.9 Komşu

Dibromürlerden Brom

Çıkarılmasıyla Alken

Sentezi

7.10 Ayrılma

Tepkimeleriyle Alkinlerin

Sentezi

7.11 Uç Alkinlerin Asitliği

7.12 Uç Alkinlerin

Asetilenik Hidrojen

Atomunun Yer Değiştirmesi

7.13 Alkenlerin

Hidrojenlenmesi

7.14 Hidrojenleme:

Katalizörün Görevi

7.15 Alkinlerin

Hidrojenlenmesi

7.16 Hidrokarbonların

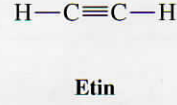
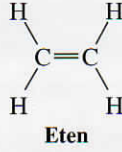
Molekül Formülleri:

Hidrojen Eksikliği İndisi

7.1 GİRİŞ

Alkenler, moleküllerinde karbon-karbon ikili bağ içeren hidrokarbonlardır. Bu sınıf bileşikler için eski bir ad olan *olefinler* sıkça kullanılmaktadır. Eten (etilen), en basit olefin (alken)'dir ve olefin yapıcı (olefiant) gaz olarak adlandırılır (Latince: *oleum*, yağ + *facere*, yapmak), çünkü eten gazı (C_2H_4) klor gazıyla tepkime vererek bir sıvı (yağ) olan $C_2H_4Cl_2$ bileşiğini oluşturur.

Molekül yapılarında karbon-karbon üçlü bağ içeren hidrokarbonlar alkinler olarak adlandırılır. Bu bileşik serisinin yaygın adı, ilk üyesinden, $HC\equiv CH$, dolayı, *asetilenler*dir.

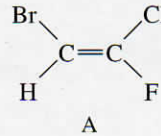


7.1A Alken ve Alkinlerin Fiziksel Özellikleri

Alkenler ve alkinler, karşılık gelen alkanlarınkine benzer fiziksel özellikler gösterirler. Alkenler ve alkinlerden dört karbonluya kadar olanlar (2-bütün hariç) oda sıcaklığında gazdır. Alkenlerle alkinler polar olmayan bileşikler oldukları için polar olmayan veya polaritesi düşük olan çözücülerde çözünürler. Alkenler ve alkinler, suda *çok az çözünürler* (alkinler, alkenlere göre biraz daha fazla çözünür). Alkenler ve alkinlerin yoğunlukları suyunkinden daha düşüktür.

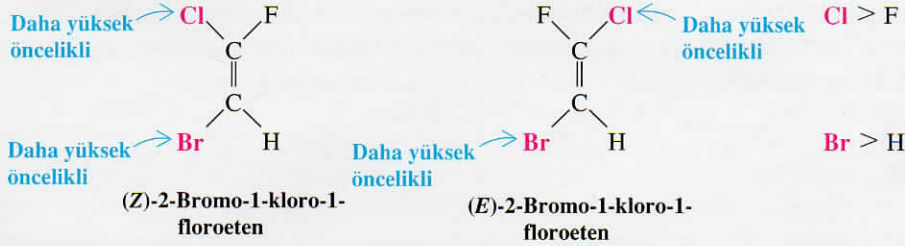
7.2 ALKEN DIASTEREOMERLERİNİN (E)-(Z) SİSTEMİYLE ADLANDIRILMASI

Alt bölüm 4.5'te alken diastereomerlerinin stereokimyasını cis ve trans terimlerini kullanarak tanımlamayı öğrenmiştik. Bu terimler, yalnızca disüstitüe alkenlere uygulandığında anlamlıdır. Eğer, alken trisüstitüe veya tetrasüstitüe ise cis ve trans terimlerinin her ikisi de anlamsızdır (belirsizdir) veya uygulanamaz. Bir örnek olarak aşağıdaki alken molekülünü ele alalım.

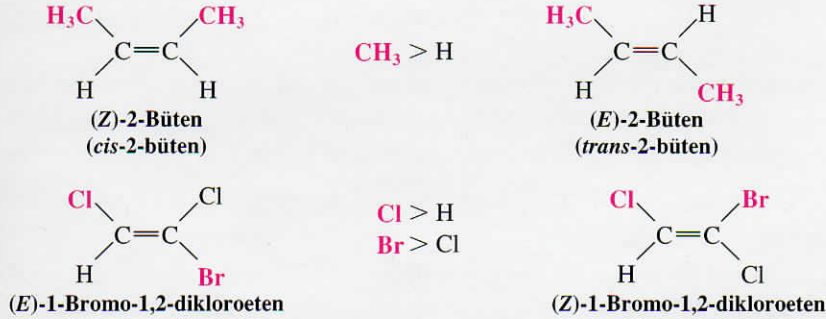


A molekülünde aynı iki grup bulunmadığından, A molekülünün cis veya trans olup olmadığına karar vermek imkansızdır.

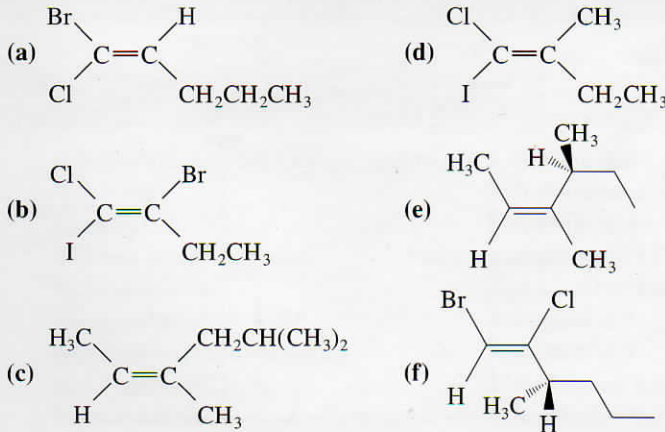
Grupların öncelik sırasına dayalı daha yeni bir sistem de Cahn–Ingold–Prelog sistemi (Altbölüm 5.6). Bu sistem, **(E)–(Z) sistemi** olarak adlandırılır ve alken diastereomerlerinin tümüne uygulanabilir. (E)–(Z) sisteminde ikili bağdaki bir karbon atomuna bağlı iki grubu inceleriz ve hangisinin daha yüksek öncelikli olduğuna karar veririz. Sonra bu durumu ikili bağın diğer karbon atomuna da uyguluyoruz.



Bir karbon atomu üzerindeki iki gruptan öncelikli olanı belirlenerek, aynı şekilde diğer karbon atomu üzerinde belirlenen öncelikli grupla karşılaştırılır. Eğer, her iki karbon atomundaki öncelikli gruplar ikili bağın aynı tarafındaysa alken (Z) olarak tanımlanır (Z, Almanca bir kelime olan *zusammen*’den gelmektedir ve birlikte anlamındadır). Eğer, daha yüksek öncelikli gruplar ikili bağın farklı taraflarında yer alıyorsa alken (E) olarak tanımlanır (E, Almanca *entgegen*’den gelmektedir ve zıt anlamındadır). Aşağıdaki örnekler bunu göstermektedir:



(E)–(Z) Adlandırma sistemini kullanarak [ayrıca, (e) ve (f) şıklarında (R–S) adlandırma sistemini de gözönüne alarak) aşağıdaki her bir bileşiğin IUPAC adını yazınız.

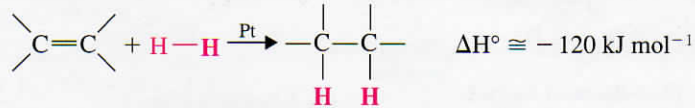


Problem 7.1

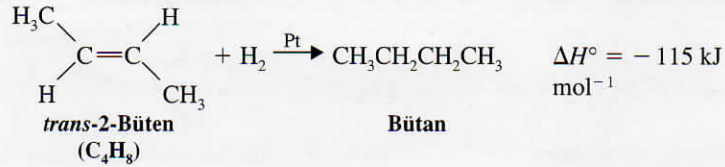
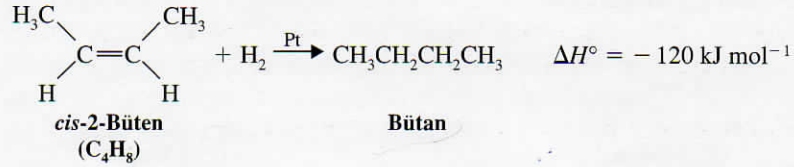
7.3 ALKENLERİN BAĞIL KARARLILIKLARI

7.3A Hidrojenlenme Isısı

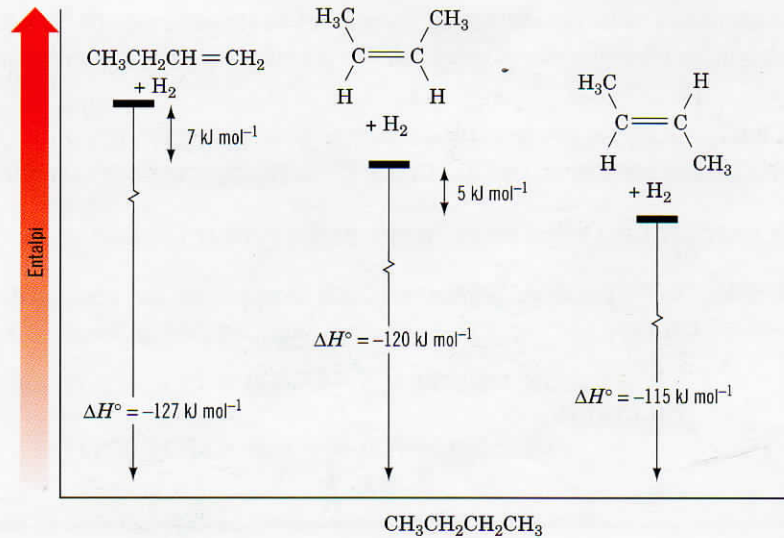
Alkenlerin cis ve trans izomerleri aynı kararlılığa sahip değildir. Bunların bağıl kararlılıklarına karar vermek için farklı iki deneyden, hidrojenleme ve yanma, elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir. Altbölüm 4.18A'da alkenler ve alkinlerin hidrojenlenmesini tartışmıştık. Bir alkenin hidrojenle verdiği tepkime eksotermik bir tepkime ve buradaki entalpi değişimi **hidrojenlenme ısısı** olarak adlandırılır. Bir çok alkenin hidrojenlenme ısısı -120 kJ mol^{-1} dolaylarındadır. Bununla beraber bazı alkenlerin hidrojenlenme ısıları bu değerden 8 kJ mol^{-1} kadar daha fazla farklı olabilir.



Hidrojenleme, alkenleri aynı ürüne dönüştürdüğünde, bu farklar, alken izomerlerinin bağıl kararlılıklarının ölçülmesine imkan verir. Örnek olarak aşağıdaki üç bütlen izomerini ele alalım:

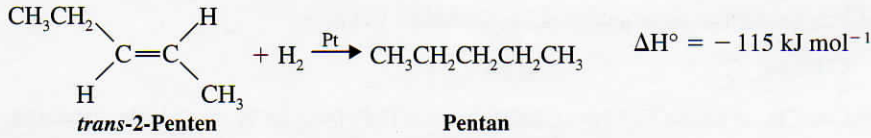
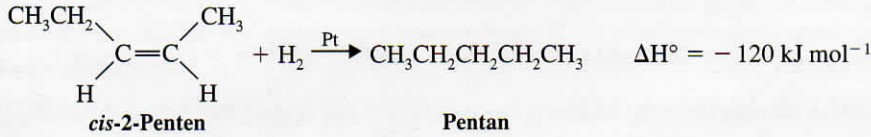


Şekil 7.1 Üç bütlen izomeri için bir enerji diyagramı. Kararlılık sırası, *trans*-2-bütlen > *cis*-2-bütlen > 1-bütlen şeklindedir.



Her tepkimede ürün (bütan) aynıdır. Her durumda tepkimeye giren maddelerden biri de (hidrojen) aynıdır. Bununla birlikte, her tepkimede farklı miktarda ısı açığa çıkar ve bu farklar, bütün izomerlerinin her birinin değişik bağlı kararlılığıyla ilgili olmalıdır. 1-Bütün hidrojenlendirildiğinde en yüksek ısı miktarı açığa çıkarken, *trans*-2-bütün en az ısı açığa çıkarır. Bu yüzden, en fazla enerjiye (entalpiye) sahip olan 1-bütün en düşük kararlılığa sahip izomer olmalıdır. En düşük enerjiye (entalpiye) sahip olan *trans*-2-bütün ise en kararlı izomer olmalıdır. *cis*-2-Bütünün enerjisi (ve kararlılığı) bu ikisinin arasında yer alır. Eğer, Şekil 7.1'deki enerji diyagramı incelenirse, bütün izomerlerinin kararlılık sırası kolaylıkla görülür.

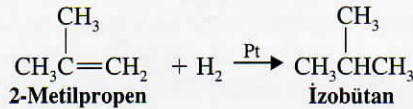
cis-2-Bütün ile karşılaştırıldığında, *trans*-2-bütünün daha yüksek kararlılığa sahip olması, *cis-trans* alken çiftlerinde genel bir sonuçtur. Örneğin 2-penten aynı kararlılık ilişkisini gösterir: ***trans* izomer > *cis* izomer**.



Cis izomerlerin entalpilerinin yüksek oluşu, kalabalıklaşmaya neden olan iki alkil grubunun ikili bağın aynı tarafında oluşuna bağlanmaktadır (Şekil 7.2).

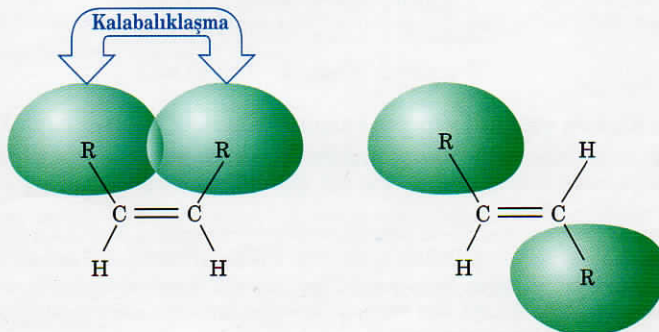
7.3B Yanma Isılarından Çıkarılan Bağlı Kararlılıklar

İzomerik alkenlerin hidrojenlendirilmesi aynı alkani oluşturmadığı zaman, *yanma ısıları bunların bağlı kararlılıklarını ölçmek için kullanılabilir*. Örneğin, 2-metilpropen doğrudan diğer bütün izomerleriyle (1-bütün, *cis* ve *trans*-2-bütün) karşılaştırılmaz çünkü, 2-metilpropen hidrojenleme ile *bütan değil*, *izobütan* oluşturur.



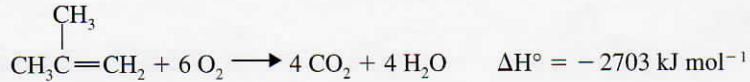
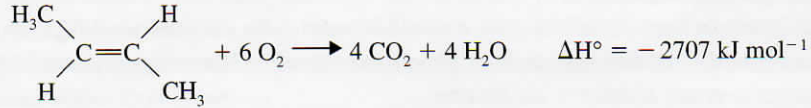
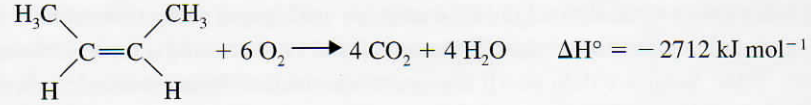
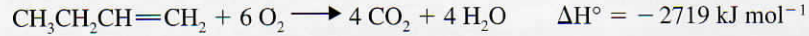
İzobütan ve bütün aynı entalpiye sahip değildir, dolayısıyla hidrojenlenme ısılarının doğrudan karşılaştırılması mümkün değildir.

Bununla birlikte, 2-metilpropen tam yanmaya uğratıldığında diğer bütün izomerlerinde meydana gelen ürünlerin aynısı oluşur. Her bir izomer, altı eşdeğer mol oksijen

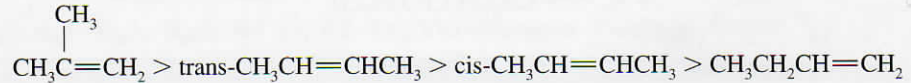


Şekil 7.2 *cis*- ve *trans*- Alken izomerleri. Daha az kararlı olan *cis* izomeri daha fazla gerginliğe sahiptir.

tüketerrek dört eşdeğer mol CO_2 ve dört eşdeğer mol da H_2O üretir. Yanma ısılarının karşılaştırılması, 2-metilpropenin dört izomerden en kararlısı olduğunu gösterir, çünkü, yandığında en az ısıyı o açığa çıkarır.



Bunun dışında diğer üç izomerin her biri tarafından açığa çıkarılan ısı, hidrojenleme ısılarının ölçülmesiyle bulunan kararlılık sırasıyla uyumludur. Böylece, bütün izomerlerinin kararlılık sırasının aşağıdaki gibi olduğu bulunur.

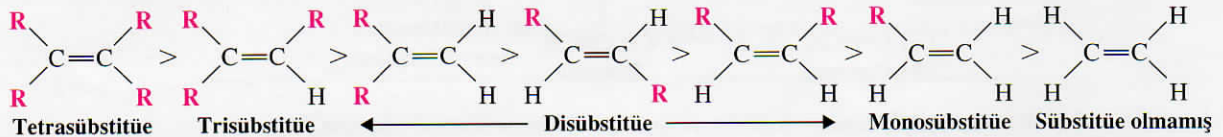


Alkenlerin Bağlı Kararlılıkları.

7.3C Alkenlerin Bağlı Kararlılıkları

Alkenlerin kararlılıklarıyla ilgili olarak yapılan çalışmalar, alken kararlılığının ikili bağın karbon atomlarına bağlı olan alkil grupları sayısı ile ilişkili olduğunu göstermiştir. İkili bağ karbonlarına bağlı alkil grupları sayısı ne kadar fazlaysa (yani ikili bağın karbon atomları ne kadar fazla süstitüe olmuşsa) alkenin kararlılığı o kadar fazladır. Kararlılık sırası aşağıdaki gibi verilebilir:*

Alkenlerin Bağlı Kararlılıkları



Problem 7.2 ➤ Üç alkenin hidrojenlenme ısıları aşağıdaki gibidir:

2-metil-1-büten (– 119 kJ mol⁻¹)

3-metil-1-büten (– 127 kJ mol⁻¹)

2-metil-2-büten (– 113 kJ mol⁻¹)

(a) Her bir alkenin molekül yapısını yazınız ve molekülün ikili bağlı karbon atomlarını, monosüstitüe, disüstitüe, trisüstitüe veya tetrasüstitüe oluşuna göre sı-

* Bu kararlılık sırası, *cis* ve *trans* izomerlerin bağlı kararlılıkları için verilen açıklamalarla karşılaştırıldığı zaman aykırılık görülebilir. Buradaki eğilimlerin ayrıntılı bir açıklaması verilmesine rağmen bu durum konumuzun dışındadır. Süstitüe alkenlerin bağlı kararlılıkları mantıklı olarak açıklanabilir. Alkil gruplarının elektron salıcı etkileri (Alt bölüm 6.12B), ikili bağın *sp*² melezleşmiş karbon atomlarının elektron çekici etkilerini dengeler şeklinde bir açıklama getirilebilir.

nıflandırınız. (b) Her bir alken hidrojenlendiğinde oluşan ürünün molekül yapısını çiziniz. (c) Hidrojenlenme ısıları, bu üç alkenin bağıl kararlılıkları arasında bir bağlantı kurmak için kullanılabilir mi? (d) Eğer öyleyse, tahmin edilen kararlılık sırası nedir? Eğer değilse, Neden? (e) Bu alkenler için hangi diğer alken izomerleri mümkündür? Bu izomerlerin molekül yapılarını yazınız. (f) Bütün bu alkenlerin kararlılıkları arasında bir bağlantı kurmak için hangi veriler gereklidir?

Aşağıda verilen her bir alken çiftinden daha kararlı olanını tahmin ediniz. (a) 2-Metil-2-penten veya 2,3-dimethyl-2-büten, (b) *cis*-3-heksen veya *trans*-3-heksen, (c) 1-heksen veya *cis*-3-heksen ve (d) *trans*-2-heksen veya 2-metil-2-penten.

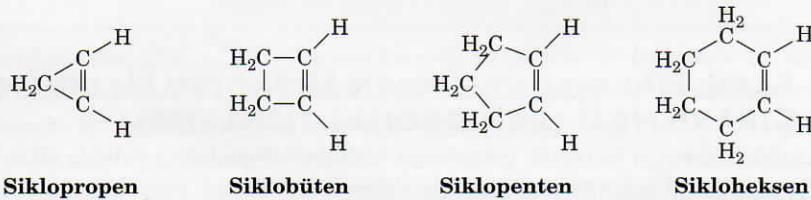
Problem 7.3

Problem 7.3'te verilen alken çiftlerini tekrar ele alınız. Hidrojenlenme ısılarını kullanarak bağıl kararlılıkları belirlemek için hangi alken çiftlerini kullanabilirsiniz? Yanma ısılarını kullanmak için hangi çiftlere gerek duyarsınız?

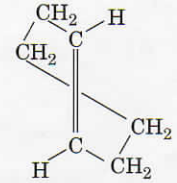
Problem 7.4

7.4 SIKLOALKENLER

Beş veya daha az sayıda karbon atomu bulunduran sikloalken halkaları yalnızca *cis* yapısında bulunurlar (Şekil 7.3). Bir *trans* ikili bağı küçük halkalar içine sokulması mümkün olsaydı, halka atomlarının oluşturduğu bağların verdiği daha fazla gerginlik ortaya çıkardı. *trans*-Sikloheksen, Şekil 7.4'te gösterilen yapıya benzer şekilde olabilir ve bazı kimyasal tepkimelerde çok etkin, kısa ömürlü bir ara ürün olarak oluştuğuna ilişkin kanıtlar vardır.



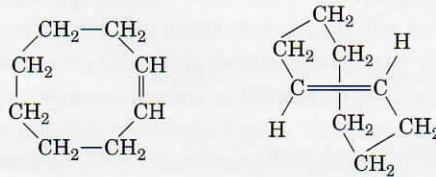
Şekil 7.3 *cis*-Sikloalkenler



Şekil 7.4 Kuramsal *trans*-sikloheksen. Bu molekülün oda sıcaklığında var olabilmesi için, açıkça görüldüğü gibi, çok yüksek gerginliğe sahiptir.

trans-Sikloheptenin varlığı spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir, fakat bu madde çok kısa ömürlüdür ve izole edilememiştir.

Bununla birlikte, *trans*-siklookten (Şekil 7.5) izole edilmiştir. Burada, halkalı yapı, bir *trans* ikili bağı gerektirdiği geometriye sahip olabilmek için gerekli halka büyüklüğüne sahiptir ve oda sıcaklığında kararlıdır. *trans*-Siklookten kiraldir ve bir enantiyomer çifti olarak bulunur.



Şekil 7.5 Siklooktenin *cis* ve *trans* yapıları



Bu bileşiklerin, *trans*-siklookten enantiyomerlerinin her ikisini de içeren molekül modelleri kullanılarak incelenmesi, bunların yapısal farklılıklarının gösterilmesine yardımcı olabilir.

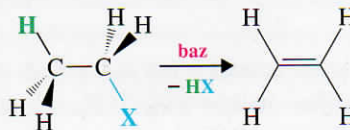
7.5 AYRILMA TEPKİMELERİ ÜZERİNDEN ALKENLERİN SENTEZLERİ



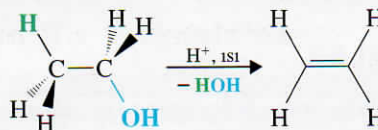
Bazı Alken Sentezleri.

Bir ayrılma tepkimesi sonucunda molekülde bir ikili bağ oluştuğundan ayrılma tepkimeleri alkenlerin sentezinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu bölümde ayrılma tepkimeleriyle ilgili üç yöntem göreceğiz. Bu yöntemlerin her biri için aşağıda verilen örneklerde iki karbonlu basit başlangıç maddeleri kullanılmıştır.

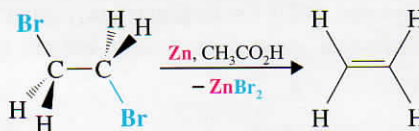
Alkil Halojenürlerden Hidrojen Halojenür Çıkarılması (Dehidrohalojenleme)
(Altbölümler 6.16, 6.17 ve 7.6)



Alkollerden Su Çıkarılması (Dehidrasyon) (Altbölümler 7.7 ve 7.8)

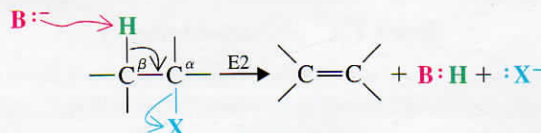


komşu-Dibromürlerden Brom Çıkarılması (Altbölüm 7.9)



7.6 ALKİL HALOJENÜRLERDEN HİDROJEN HALOJENÜR ÇIKARILMASI (DEHİDROHALOJENLEME)

Bir molekülden hidrojen halojenür çıkarılması (dehidrohalojenleme) yoluyla alken sentezi en iyi şekilde E2 tepkimesiyle gerçekleştirilir:



E2 Ayrılma Mekanizması.

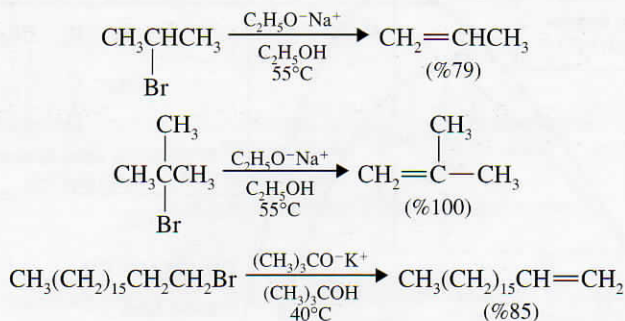
Bu seçimin nedeni, bir E1 mekanizmasıyla gerçekleşen hidrojen halojenür çıkarılmasının çok değişken olmasıdır. Çok fazla yarışan olay vardır ve bunlardan birisi de karbon iskeletinde meydana gelen çevrilmelerdir (Altbölüm 7.8). E2 tepkimesinin olması istendiğinde, mümkünse bir ikincil veya üçüncül alkil halojenür kullanılır. (Eğer sentez bir birincil alkil halojenürle başlatılmak zorundaysa, hacimli bir baz kullanılır.) E1 tepkimesi koşullarından kaçınmak için bir alkoksit iyonu gibi kuvvetli, nispeten polarize olmayan yüksek derişimde bir baz ve bağıl olarak apolar bir çözücü kullanılır. Ayrılmanın gerçekleşmesini kolaylaştırmak için genellikle yüksek sıcaklık uygulanır. Hidrojen halojenür çıkarılması için tipik reaktifler; etanol içerisinde sodyum etoksit ve *ter*-bütül alkol içerisinde potasyum *ter*-bütoksittir. Bazen etanol içerisinde potasyum hidroksit de kullanılır. Bu tepkimede reaktif olarak kullanılan baz, muhtemelen aşağıdaki eşitliğe göre oluşan etoksit iyonudur.



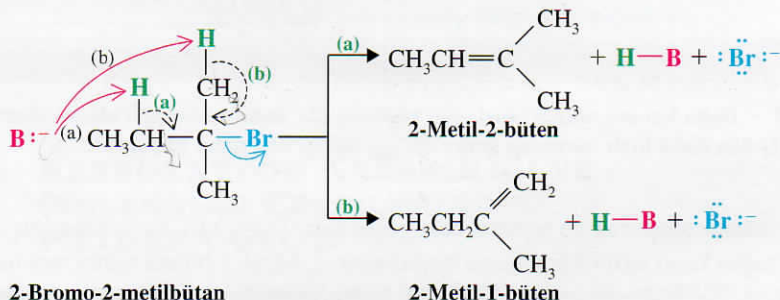
E2 Ayrılması için Tepkime Koşulları.

7.6A E2 Tepkimeleri: Üründe İkili Bağın Yeri Zaitsev Kuralı

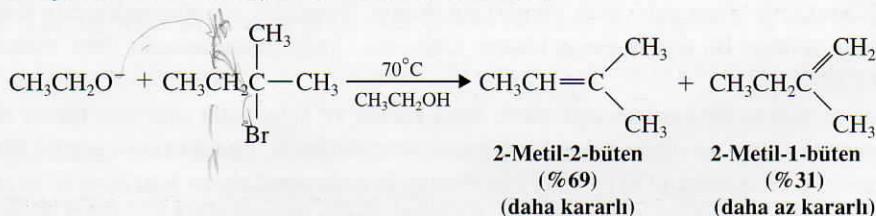
Hidrojen halojenürün çıkarılmasıyla ilgili daha önce verilen örneklerde (Altbölümler 6.16–6.18) yalnızca tek bir ayrılma ürünü oluşumu mümkündür. Örneğin:



Bununla birlikte, bir çok alkil halojenürden hidrojen halojenür çıkarılması birden fazla ürün oluşturur. Örneğin, 2-bromo-2-metilbütandan hidrojen halojenür çıkartılması iki ürün oluşturur. Bunlar, 2-metil-2-büten ve 2-metil-1-bütendir.

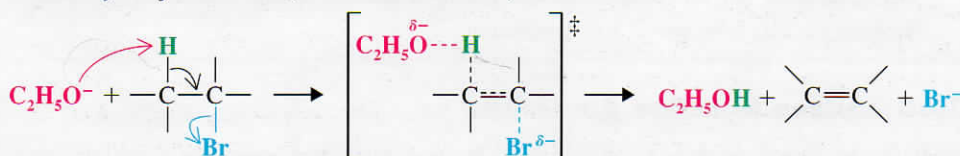


Eğer sodyum etoksit gibi küçük bir baz kullanırsak, tepkimenin ana ürünü olarak **daha kararlı olan alken oluşur**. Altbölüm 7.3'ten bildiğiniz gibi, daha kararlı bir alken, ikili bağında daha fazla sayıda sübstitüent bulundurur.

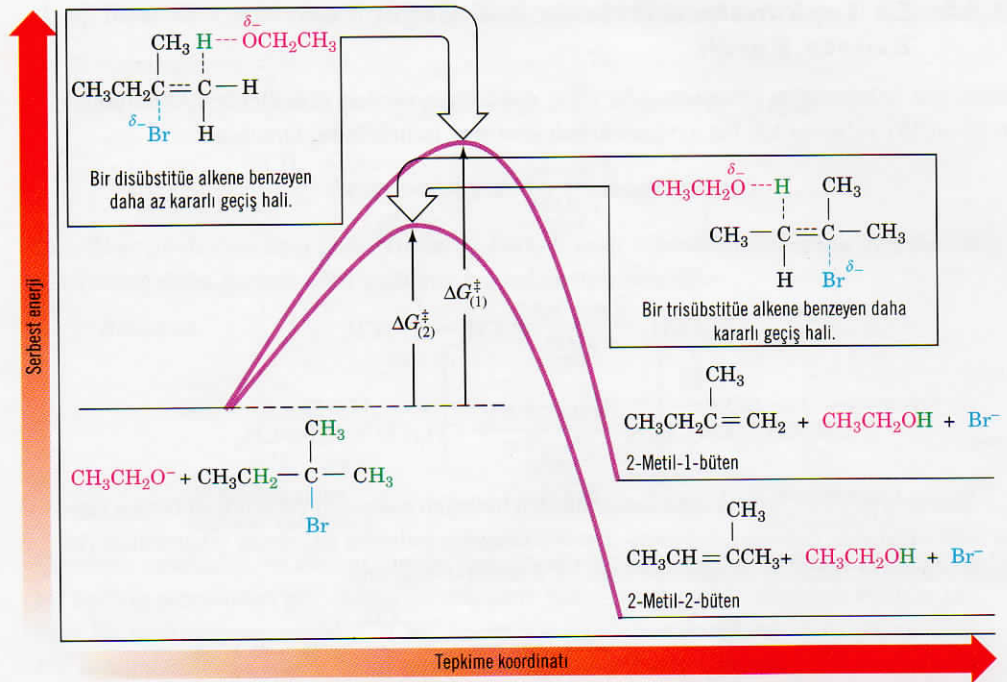


2-Metil-2-büten, trisübstitüe bir alkendir (ikili bağın karbon atomlarına üç metil grubu bağlanmıştır), oysa 2-metil-1-büten disübstitüe bir alkendir. 2-Metil-2-büten ana üründür.

Bu davranışın nedeni, her bir tepkimeye geçiş halinde oluşmaya başlayan ikili bağın karakteriyle açıklanabilir (bkz. Altbölüm 6.17).



Bir E2 tepkimesi için geçiş hali
Karbon-karbon bağı, bir miktar
ikili bağ özelliğine sahiptir.



Şekil 7.6 Daha kararlı alkene benzeyen tepkime (2), daha az kararlı alkene benzeyen tepkime (1) den daha hızlı meydana gelir: $\Delta G^\ddagger_{(2)}$, $\Delta G^\ddagger_{(1)}$ den daha küçüktür.

2-Metil-2-bütene benzeyen bu tepkimedeki geçiş hali (Şekil 7.6), bir trisüstitüe alkenedeki ikili bağın karakterini kazanmaya başlamıştır. 2-Metil-1-bütene benzeyen tepkimedeki geçiş haliyse, bir disüstitüe alkenedeki ikili bağın karakterini kazanmaya başlamıştır. 2-Metil-2-bütene benzeyen tepkimedeki geçiş hali daha kararlı bir alken benzeydiğinden, bu geçiş hali daha kararlıdır. Bu geçiş hali daha kararlı olduğundan (daha düşük serbest enerji seviyesinde meydana gelir) bu tepkimenin serbest aktifleşme enerjisi daha düşüktür ve 2-metil-2-büten daha hızlı oluşur. Bu durum, 2-metil-2-bütene benzeyen tepkimedeki geçiş hali daha kararlı olduğunu açıklar. Bu tepkimelerin kinetik kontrollü olduğu bilinmektedir (bkz. Altbölüm 13.10A).

Her ne zaman bir ayrılma tepkimesi, daha kararlı ve daha fazla süstitüe olmuş alkene benzeyen tepkimedeki geçiş hali, kimyacılar bu tepkimenin, ondokuzuncu yüzyıl Rus kimyacı A. N. Zaitsev (1841–1910) tarafından tanımlanan **Zaitsev Kuralı**nı takip ettiğini söylerler. (Zaitsev'in adı, Zaitzev, Saytseff, Saytzeff veya Saytsev olarak da yazılmaktadır.)

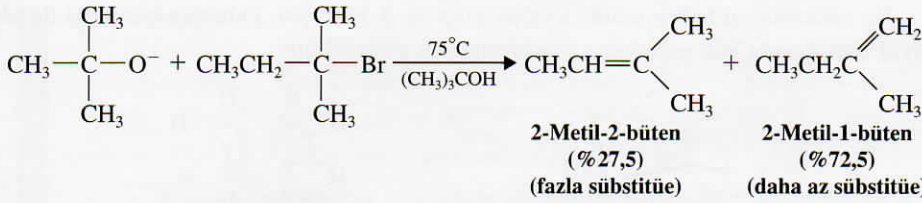


Zaitsev ürünü en kararlı üründür.

- Problem 7.5** ➤ Aşağıdaki alkil halojenürlerin her birinden, etanol içerisinde potasyum hidroksitle hidrojen halojenür çıkarılmasıyla oluşturulan alkenleri sıralayınız ve Zaitsev kuralını kullanarak her bir tepkimenin ana ürününü tahmin ediniz. (a) 2-bromo-3-metilbütan ve (b) 2-bromo-2,3-dimetilbütan.

7.6B Zaitsev Kuralına Bir İstisna

Hidrojen halojenür çıkarılması tepkimelerinin, *ter*-bütanol içerisinde potasyum *ter*-bütoksit gibi hacimli bir bazla gerçekleştirilmesi, daha az süstitüe olmuş alkenin oluşumunu sağlar.

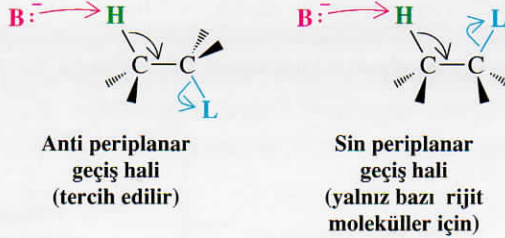


Daha Az Sübtitüe Olmuş Alken Sentezi.

Bu davranışın nedenleri karmaşıktır, fakat kısmen, kullanılan bazın hacminden kaynaklanan sterik etkiyle ilgili gözükmemektedir. *ter*-Bütıl alkol içerisindeki bazın çözücü molekülleriyle birleşmesi hacminin daha da büyümesine yol açar. Bu hacimli *ter*-bütoksit iyonunun geçiş halinde daha fazla kalabalıklaşmış olan iç kısımdaki hidrojen atomlarından birine (2°) atak yaparak onu uzaklaştırması zordur. Onun yerine etkiye daha açık olan metil grubu hidrojenlerine (1°) atak yaparak bunlardan birini uzaklaştırır. Bir ayrılma tepkimesi, daha az sübtitüe olmuş alkeni oluşturuyorsa tepkimenin **Hofmann kuralını** izlediğini söyleriz (Altbölüm 20.13A).

7.6C E2 Tepkimelerinin Stereokimyası: Geçiş Halindeki Grupların Yönlenmeleri

Kabul edilebilir deneysel kanıtlar, bir E2 tepkimesinin geçiş halinin içerdiği beş atomun aynı düzlemde olması gerektiğini gösterir. $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{L}$ biriminin aynı düzlemde bulunması gerekliliği, alkenin π bağı oluşumu için orbitallerin uygun olarak örtüşme gerekliliğinden doğar. Bunun gerçekleşebilmesi için iki yol vardır:



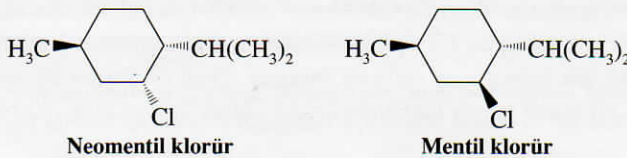
E2 Geçiş Halinin Stereokimyası

Kanıtlar, geçiş hali için olan bu iki düzenlemeden, **anti periplanar** (aynı düzlemde zıt taraftan) konformasyon denilen düzenlemenin tercih edildiğini göstermektedir. **Sin periplanar** (aynı düzlemde aynı taraftan) geçiş hali, yalnızca anti düzenlemeleri mümkün olmayan rijit moleküllerde mümkündür. Çünkü, anti periplanar geçiş hali çapraz konformasyonda (böylece, düşük enerji seviyeli) iken, sin periplanar geçiş hali ise çakışık konformasyondadır.

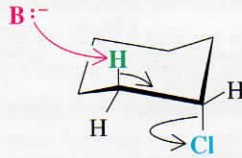
Etil bromür gibi bir molekülü ele alınız ve, anti periplanar geçiş halinin sin periplanar şekline göre daha çok yeğleneceğini Newman izdüşümü ile gösteriniz.

Problem 7.6

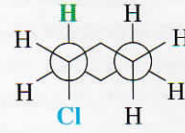
Grupların tercih edilen anti periplanar yönlenmesine ilişkin bir kısım deliller, halkalı moleküllerle yapılan deneylerden elde edilmektedir. Örnek olarak, *neomentil klorür* ve *mentil klorür* yaygın adlarıyla adlandırılan ve sikloheksan halkası içeren iki bileşik-te görülen E2 mekanizmalarındaki farklı davranışları göz önüne alalım.



Bir sikloheksan halkasındaki ayrılan grup ve β -hidrojen, **yalnızca her ikisi de aksiyal olduğunda** anti periplanar konformasyon gösterebilir:



Burada, β -hidrojenin ve klorun her ikisi de aksiyaldır. Bu, antiperiplanar geçiş haline izin verir.



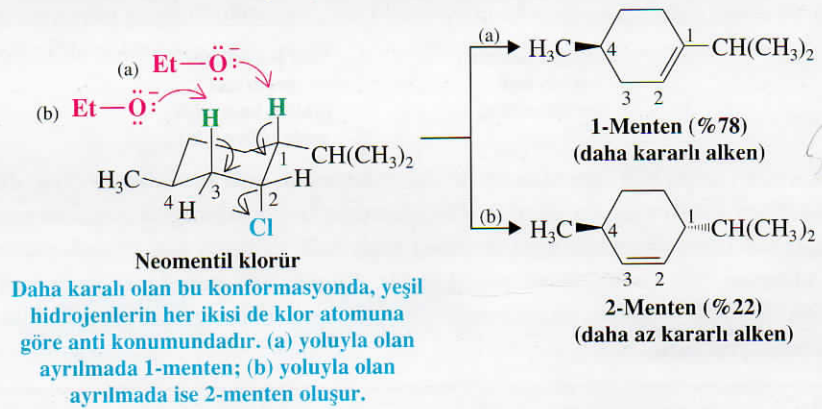
Newman izdüşüm formülü, β -hidrojenin ve klorun her ikisinin de aksiyal olması halinde bunların anti periplanar yapıda olduğunu gösterir.

Grupların, ne aksiyal-ekvatoryal ne de ekvatoryal-ekvatoryal düzenlenmesi, bir anti periplanar geçiş hali oluşturmaz.

Neomentil klorürün daha kararlı konformasyonunda, (bkz. aşağıdaki mekanizma) alkil gruplarının her ikisi ekvatoryal ve klor aksiyaldır. C1 ve C3 atomlarının her ikisinin de üzerinde aksiyal hidrojen atomları vardır. Baz, bu hidrojen atomlarının her ikisine de atak yapabilir ve E2 tepkimesi için bir anti periplanar geçiş hali gerçekleşir. Bu geçiş hallerinin her birine karşılık gelen ürünler (2-menten ve 1-menten) hızla oluşur. Zaitsev kuralına göre 1-menten (daha fazla sübstitüe olmuş ikili bağa sahip) ana üründür.

Tepkime için Bir Mekanizma

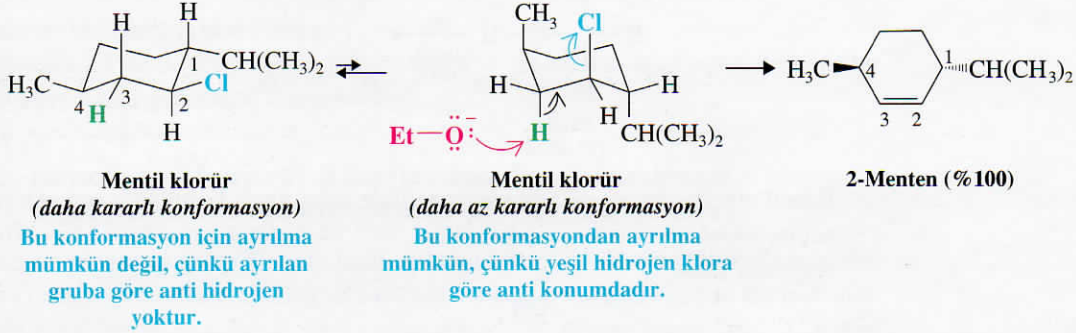
Sikloheksanda İki Aksiyal β Hidrojeni Olduğunda E2 Ayrılması



Diğer taraftan, mentil klorürün daha kararlı olan konformasyonu, üç grubun tümünü (klor dahil) ekvatoryal konumda bulundurur. Klorun aksiyal konuma gelmesi durumunda hacimli izopropil grubu ve metil grubu da aksiyal konformasyonda olur. Böyle bir konformasyon oldukça yüksek enerjilidir. Ayrıca konformasyon değişikliği için enerji gerekeceğinden tepkimenin serbest aktifleşme enerjisi de yüksek olacaktır. Sonuç olarak, mentil klorür çok yavaş bir E2 tepkimesi verir ve ürün tamamen 2-mentendir (Zaitsev kuralının aksine). Bu ürün (veya daha az sübstitüe alken oluşturan bir ayrılımdan elde edilen herhangi bir ürün) bazen *Hofmann ürünü* olarak adlandırılır (Alt bölüm 20.13A).

Tepkime için Bir Mekanizma

Sikloheksanda Yalnızca Bir Uygun Aksiyal β Hidrojeni Olduğunda E2 Ayrılması Daha Az Kararlı Bir Konformerden Olur



cis-1-Bromo-4-*ter*-bütilsikloheksan etanol içerisinde sodyum etoksitle etkileştirildiğinde hızla tepkime verir ve ürün 4-*ter*-bütilsikloheksandır. Aynı koşullar altında, *trans*-1-bromo-4-*ter*-bütilsikloheksan çok yavaş tepkime verir. Konformasyon yapılarını yazarak, bu *cis*- ve *trans*- izomerlerin etkinliklerindeki değişikliği açıklayınız.

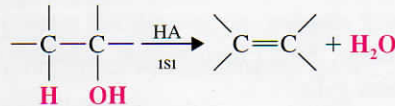
◀ **Problem 7.7**

(a) *cis*-1-Bromo-2-metilsikloheksan bir E2 tepkimesi verdiğinde iki ürün (sikloalkenler) oluşur. Bu sikloalkenler hangileridir ve ana ürünün hangisi olmasını beklersiniz? Her birinin nasıl oluştuğunu göstermek için konformasyon yapılarını yazınız.
(b) *trans*-1-Bromo-2-metilsikloheksan bir E2 tepkimesi verdiğinde, yalnız bir sikloalkan oluşur. Bu ürün nedir? Konformasyon yapılarını yazarak, niçin bu ürünün tek ürün olarak oluştuğunu gösteriniz.

◀ **Problem 7.8**

7.7 ALKOLLERDEN SU ÇIKARILMASI (DEHİDRASYON)

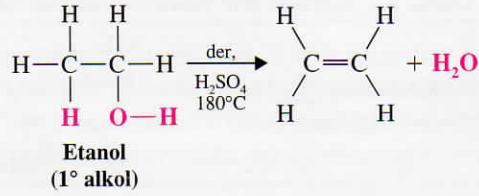
Bir çok alkolün kuvvetli bir asitle ısıtılması molekülün bir mol **su kaybetmesine** neden olur ve bir alken oluşur:



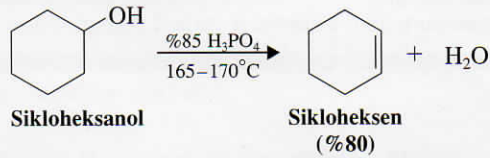
Bu tepkime bir **ayrılma** tepkimesidir ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir (Altbölüm 6.19). Laboratuvarda en çok kullanılan asitler, sülfürik asit ve fosforik asit gibi proton verici Brønsted asitleridir. Alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi Lewis asitleri, endüstride gaz fazında su çıkarma tepkimelerinde sıkça kullanılır.

Alkollerden su çıkarılması tepkimeleri, biraz sonra açıklayacağımız bazı önemli özellikler gösterir.

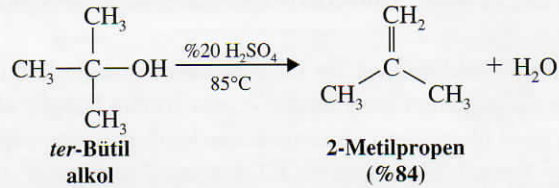
1. Sıcaklık ve asit derişimi gibi deneysel koşullar, su çıkarılmasına neden olması bakımından gereklidir ve her bir alkolün yapısıyla yakından ilgilidir. Su ayrılması tepkimesini en zor birincil alkoller verir. Örneğin etanoldan su çıkarılması, derişik sülfürik asit ve 180°C sıcaklık gerektirir.



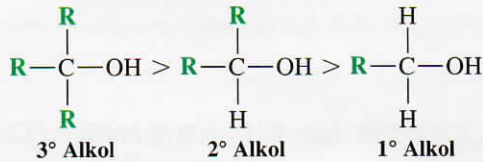
İkincil alkollerden su çıkarılması genellikle daha ılımlı koşullarda gerçekleşir. Örneğin, sikloheksanoldan su çıkarılması, %85'lik fosforik asit içinde 165–170°C'da meydana gelir.



Üçüncül alkollerden su çıkarılması, oldukça ılımlı koşullarda, genellikle çok kolay gerçekleşir. Örneğin, *ter*-bütil alkolden su çıkarılması, %20'lik sulu sülfürik asit içerisinde 85°C'da gerçekleşir.

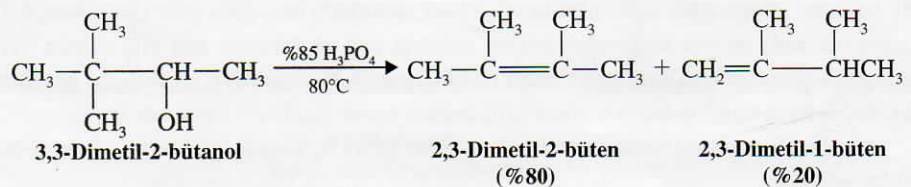


Yukarıda anlatılanlar ve örnekler, alkollerden su çıkarılması tepkimesinin bağıl kolaylığının aşağıdaki sırayı izlediğini gösterir:

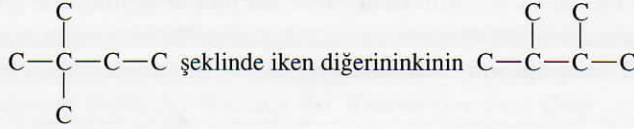


Bu davranış, Altbölüm 7.7B'de göreceğimiz gibi, karbokasyonların bağıl kararlılıklarıyla ilgilidir.

2. Bazı birincil ve ikincil alkoller, su çıkarılması sırasında karbon iskeletlerinde çevrilmelere de uğrarlar. Bu tür bir çevrilme, 3,3-dimetil-2-bütanoldan su çıkarılması sırasında meydana gelir.



Tepkimeye giren maddelerden birinin karbon iskeleti

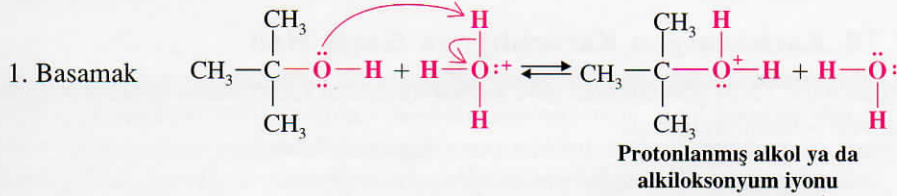


şeklinde olduğuna dikkat ediniz.

Altbölüm 7.8'de de göreceğimiz gibi bu tepkime, bir karbon atomundan diğerine bir metil grubunun göçmesini içermektedir.

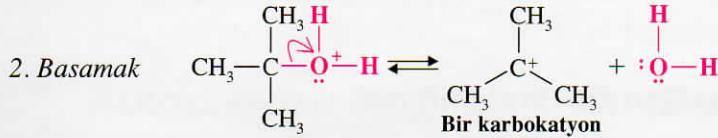
7.7A İkincil ve Üçüncül Alkollerden Su Çıkarılması Tepkimesinin Mekanizması: Bir E1 Tepkimesi

Bu tip bir tepkimenin gözlemleriyle ilgili açıklamalar F. Whitmore (Pennsylvania State Üniversitesi) tarafından yapılmış ve basamaklı mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizma *substratın bir protonlanmış alkol (veya bir alkiloksonyum iyonu, bkz. Altbölüm 6.14E) olduğu bir E1 tepkimesidir*. Bir örnek olarak *ter*-bütül alkolden su çıkarılmasını ele alalım:



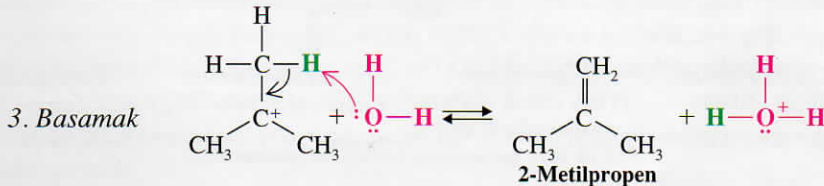
Bir asit-baz tepkimesi olan bu basamakta, bir proton, hızlı bir şekilde asit molekülünden alkol molekülünün ortaklaşmamış elektron çiftlerinden birine aktarılır. Seyreltik sülfürik asit içerisindeki asit, bir hidronyum iyonu ve derişik sülfürik asit içerisindeki proton verici ise sülfürik asidin kendisidir. Bu basamak, bir alkolün kuvvetli bir asitle verdiği tüm tepkimelerin ortak özelliğidir.

Protonlanmış alkol molekülünün oksijeni üzerindeki pozitif yükün varlığı, karbon-oksijen bağı da dahil oksijenle oluşmuş tüm bağları zayıflatır ve 2. basamakta karbon-oksijen bağı kırılır. Ayrılan grup bir su molekülüdür.



Karbon-oksijen bağı **heterolitik** olarak kırılır. Bağ elektronları su molekülünde kalır ve bir karbokatyon oluşur. Bu karbokatyon şüphesiz çok etkindir, çünkü merkezdeki karbon atomu değerlik kabuğunda sekiz elektron değil altı elektron bulundurur.

3. Basamakta, karbokatyon, bir su molekülüne bir proton aktarır. Sonuç olarak, bir alken ve bir hidronyum iyonu oluşur.



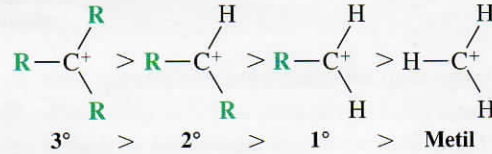
Bir asit–baz tepkimesi olan 3.basamakta, üç metil grubunda var olan dokuz protonun herhangi biri bir su molekülüne aktarılır. Bir proton ayrıldığında geride kalan elektron çifti, bir alkenin ikili bağının ikincisini oluşturur. Bu basamakta, merkezdeki karbon atomunun oktet boşluğunun elektronlar tarafından tekrar doldurulduğuna dikkat ediniz.

Problem 7.9 ➤ 2-Propanolden su çıkarılması, %75 lik H_2SO_4 içerisinde 100°C 'da meydana gelir. (a) Eğri okları kullanarak su çıkarılması tepkimesinin mekanizmasını tüm basamaklarıyla yazınız. (b) Alkollerden su çıkarılması tepkimesinde asit katalizörün rolünü açıklayınız. (İpucu: Eğer ortamda asit bulunmasaydı ne olacağını düşününüz.)

Whitmore mekanizması, alkollerin gözlenen **üçüncül > ikincil > birincil** şeklindeki etkinlik sırasını açıklamaz. Bu mekanizma tek başına alınınca, alkollerden su çıkarılmasında birden fazla ürün oluşumunu ve karbon iskeletinde yeniden bir düzenlenmenin gerçekleşmesini de açıklayamaz. Fakat, Whitmore mekanizması, *karbokasyonların kararlılıkları* hakkında bilinenlerle birleştirildiğinde, ikincil ve üçüncül alkollerle ilgili bu gözlemlerin tümünün sebebini açıklar.

7.7B Karbokasyon Kararlılığı ve Geçiş Hali

Altbölüm 6.12'de gördüğümüz gibi, karbokasyonların kararlılıkları **üçüncül > ikincil > birincil > metil** şeklindedir.

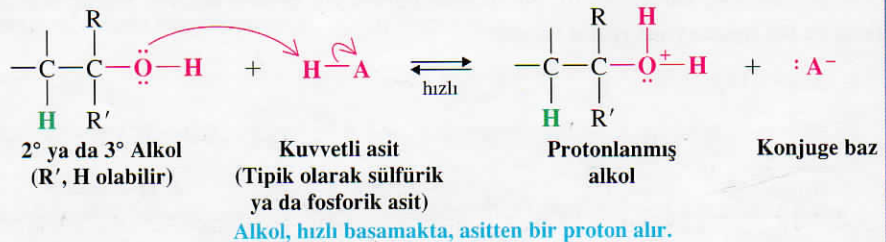


İkincil ve üçüncül alkollerden su çıkarılması tepkimesinde (yani, aşağıda verilen 1-3 basamakları içinde) en yavaş basamak 2. basamaktır, çünkü birazdan göreceğimiz gibi bu basamak *hayli endergonik olan bir basamaktır* (Altbölüm 6.8); protonlanmış alkolden karbokasyonun oluşumu. Birinci ve üçüncü basamaklar basit asit–baz tepkimeleridir. Bu tür proton aktarımı tepkimeleri çok hızlı meydana gelir.

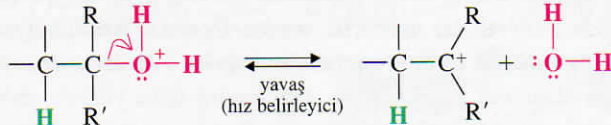
Tepkime için Bir Mekanizma

İkincil ve Üçüncül Alkollerden Asit–Katalizli Su Çıkarılması: E1 Tepkimesi

1. Basamak

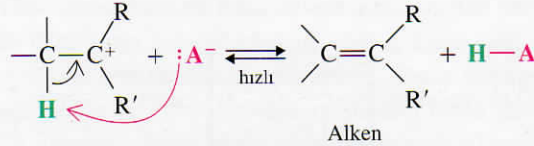


2. Basamak



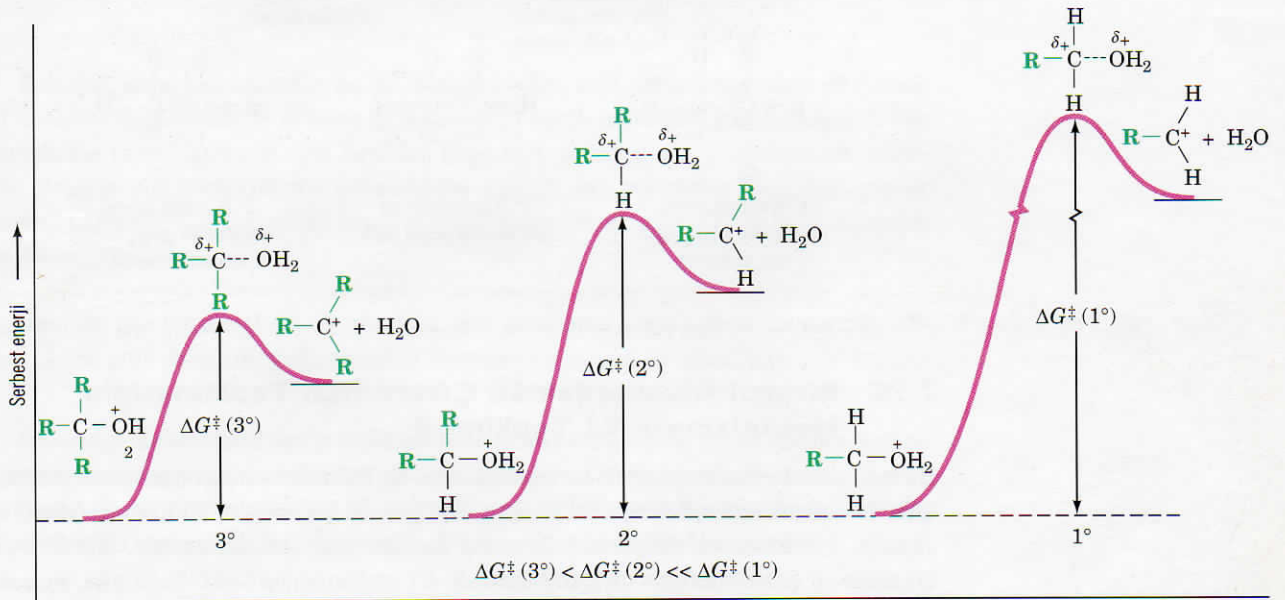
Protonlanmış alkol bir su molekülü kaybederek karbokatyon oluşturur.
Bu basamak yavaştır ve hız belirleyicidir.

3. Basamak



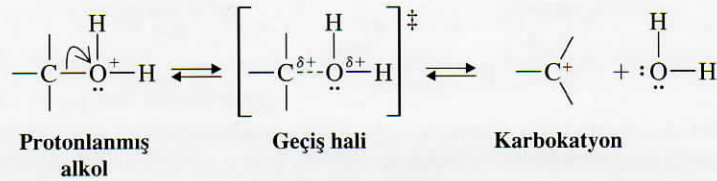
Karbokatyon, baza bir proton verir. Bu basamakta baz, diğer bir alkol, su veya bir asidin konjuge bazının bir molekülü olabilir. Proton aktarımı, alken oluşumu ile sonuçlanır. Asidin, tepkimenin başından sonuna kadarki rolünün tepkimeyi katalizleme olduğuna dikkat ediniz (tepkimde kullanılır ve yeniden oluşturulur).

2. Basamak, hız belirleyici basamaktır ve bu basamak alkollerin su çıkarılması tepkimelerindeki etkinliğini belirler. Bunu dikkate aldığımızda, üçüncül alkollerden neden en kolay su çıkarıldığı daha kolay anlaşılır. Üçüncül karbokatyon oluşumu en kolaydır, çünkü bir üçüncül karbokatyonu oluşturan bir tepkimede 2. basamağın serbest aktifleşme enerjisi en düşüktür (bkz. Şekil 7.7). İkincil alkollerden su çıkarılması o kadar kolay değildir, çünkü bunlardan su çıkarılmasına ait serbest aktifleşme enerjisi daha yüksektir ve ikincil karbokatyon daha az karardır. Birincil alkollerden bir karbokatyon oluşumu yoluyla su çıkarılması tepkimesinde serbest aktifleşme enerjisi öyle yüksektir ki, bunlardan su çıkarılması başka bir mekanizmaya göre meydana gelir (Altbölüm 7.7C).

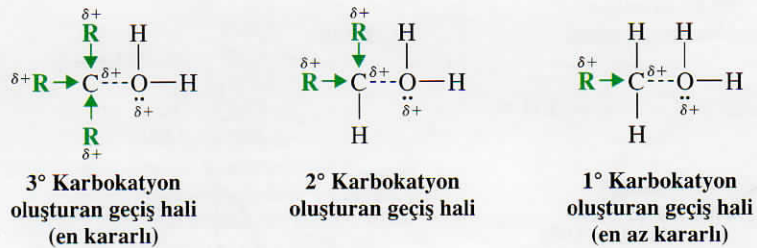


Şekil 7.7 Protonlanmış üçüncül, ikincil ve birincil alkollerden karbokatyonların oluşumu için serbest enerji diyagramları. Bağıl serbest aktifleşme enerjileri üçüncül < ikincil << birincil şeklindedir.

Protonlanmış alkollerden karbokatyonların oluştuğu tepkimeler oldukça *endergonik* tir. Hammond-Leffler varsayımına (Altbölüm 6.14A) göre her bir durumda geçiş hali ve ürün arasında kuvvetli bir benzerlik vardır. **Üçüncül karbokatyon oluşumuna yol açan geçiş hali en düşük serbest enerjilidir, çünkü o en kararlı ürüne benzer.** Birincil karbokatyon oluşturan geçiş haliyse, tam tersine daha yüksek serbest enerjide meydana gelir, çünkü o en az kararlı ürüne benzer. Bundan başka, karbokatyonu kararlı kılan bir etkenin olması halinde, aynı etken geçiş halini de kararlı kılar. Bu etki **yük dağılımıdır**. Geçiş halinin oluşum sürecini incelersek bu sonucu kavrayabiliriz.



Protonlanmış alkolün oksijen atomu tam bir pozitif yük taşır. Geçiş hali oluşmaya başlarken, bu oksijen atomu bağlı bulunduğu karbon atomundan ayrılmaya başlar. Karbon atomu, oksijenle oluşturduğu bağ elektronlarını kaybetmeye başladığından, kısmî bir pozitif yük oluşturmaya başlar. **Üç adet elektron verici alkil grubunun bulunuşundan dolayı, bu oluşmaya başlayan pozitif yük bir üçüncül karbokatyon oluşturan geçiş haline en etkin şekilde dağılır.** Bu pozitif yük, bir ikincil karbokatyon oluşumuna yol açan geçiş haline daha az etkinlikle dağılırken (iki adet elektron verici grup), bir birincil karbokatyon oluşumuna neden olan geçiş haline ise en az etkinlikle dağılır (bir adet elektron verici grup). Bu nedenle, bir birincil alkolden su çıkarılması farklı bir mekanizmayla, E2 mekanizmasıyla ilerler.

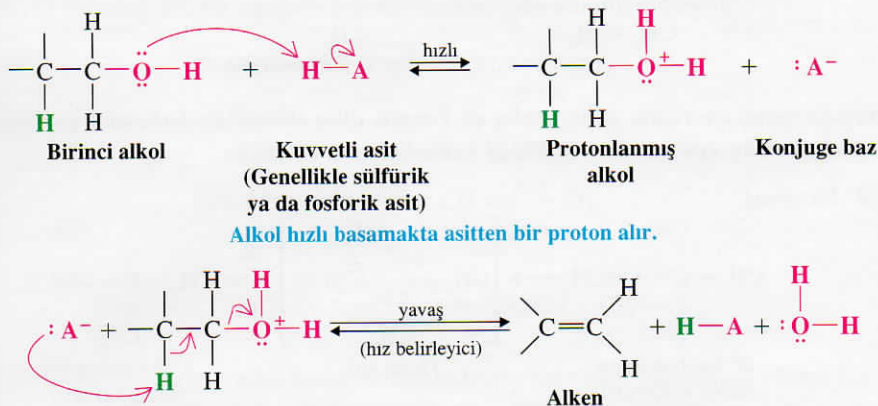


7.7C Birincil Alkollerden Su Çıkarılması Tepkimesinin Mekanizması: E2 Tepkimesi

Birincil alkollerden su çıkarılması tepkimesinin bir E2 mekanizması üzerinden yürüdüğüne inanılmaktadır, çünkü E1 mekanizmasına göre su çıkarılması bir karbokatyon oluşumunu gerektirir ve oluşması beklenen karbokatyon çok kararsızdır. Bir birincil alkolden su çıkarılmasında birincil basamak, E1 mekanizmasında olduğu gibi, protonlanmadır. Sonra, protonlanmış hidroksil iyi bir ayrılan grup haline geldiği için karışım da bulunan Lewis bazı β -hidrojenini kopartırken bu protonlanmış hidroksil grubu ayrılır ve aynı anda alkenin ikili bağı oluşur.

Tepkime için Bir Mekanizma

Bir Birincil Alkolden Su Çıkarılması: Bir E2 Tepkimesi



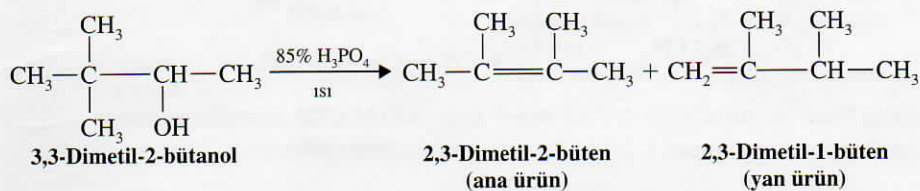
Bir baz bir β -karbon atomundan bir hidrojen uzaklaştırırken ikili bağ oluşur ve protonlanmış hidroksil grubu ayrılır. (Baz, diğer bir alkol molekülü ya da asidin konjuge bazı olabilir.)

7.8 KARBOKATYON KARARLILIĞI VE MOLEKÜLER ÇEVİRLMELERİN MEYDANA GELİŞİ

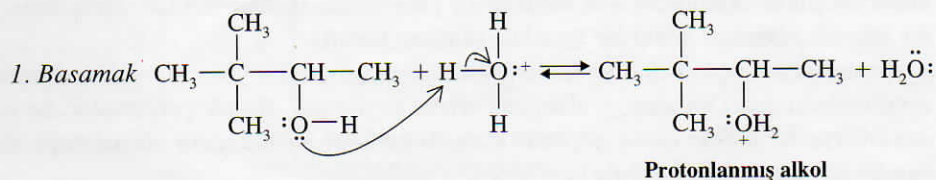
Karbokatyon kararlılığını ve bunun geçiş hali üzerine etkisini öğrendiğimiz için şimdi bazı alkollerin su ayrılması tepkimelerinde gözlenen, karbon iskeletindeki çevrilmeleri açıklamaya geçebiliriz.

7.8A İkincil Alkollerden Su Çıkarılması Sırasında Çevrilmeler

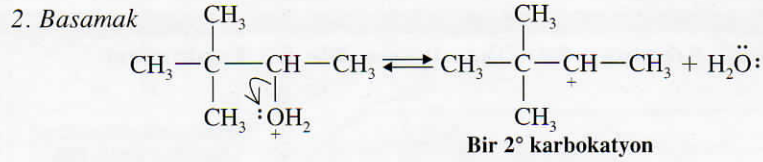
3,3-Dimetil-2-bütanolden su çıkarılmasında oluşan çevirmeyi tekrar ele alalım.



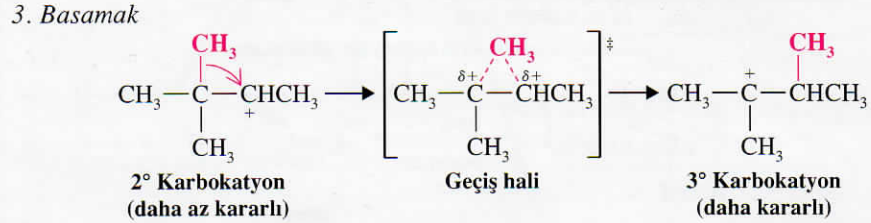
Su çıkarılması tepkimesinde birinci basamak protonlanmış alkol oluşumudur:



İkinci basamakta, protonlanmış alkol su kaybeder ve bir ikincil karbokatyon oluşur:



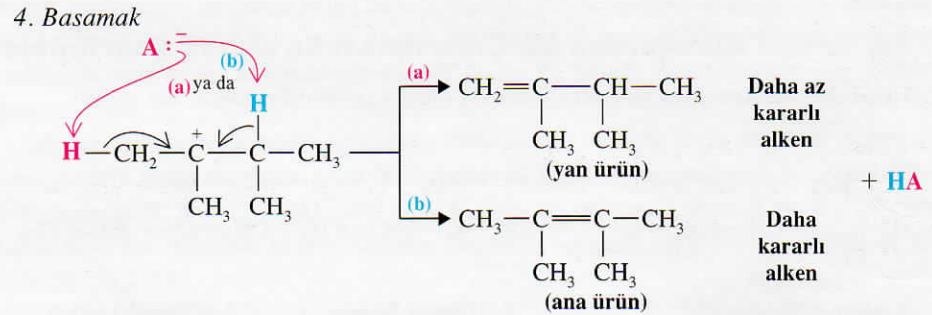
Çevrilme şimdi meydana gelir. **Daha az kararlı olan ikincil karbokatyon çevrilmeye uğrayarak daha kararlı olan üçüncül karbokatyona dönüşür.**



Çevrilme tepkimesi, bir alkil grubunun (metil) pozitif yüklü karbon atomuna komşu olan bir karbon atomundan göç etmesiyle meydana gelir. Metil grubu, **elektron çiftiyle** birlikte bir metil anyonu olarak, $^-:\text{CH}_3$, (**metanür** iyonu olarak adlandırılır), göçer. Göçme tamamlandıktan sonra, metil anyonunun ayrıldığı karbon atomu bir karbokatyona dönüşür ve üzerine göçmenin olduğu pozitif yüklü karbon atomu ise nötr hale gelir. Bir grup, bir karbon atomundan komşu karbon atomuna göç ettiğinden, bu tür çevrilmeler genellikle **1,2-kayması** olarak tanımlanır.

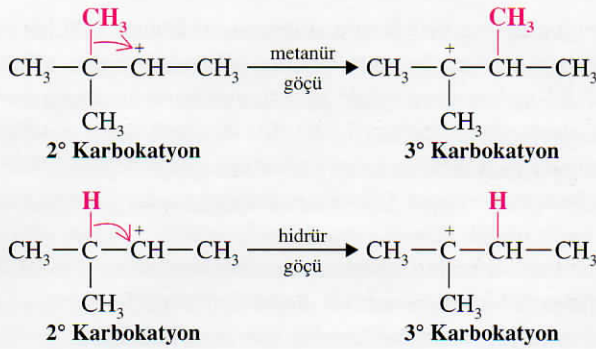
Geçiş halinde, elektron çiftleriyle göç eden metil grubu her iki karbon atomuna kısmen bağlanmıştır. Ancak karbon iskeletinden asla ayrılmaz.

Tepkimenin son basamağı, yeni karbokatyondan (tepkime karışımındaki bir Lewis bazıyla) bir protonun uzaklaştırılmasını ve bir alkenin oluşmasını içerir. Bununla birlikte, bu basamak iki yolla meydana gelebilir.

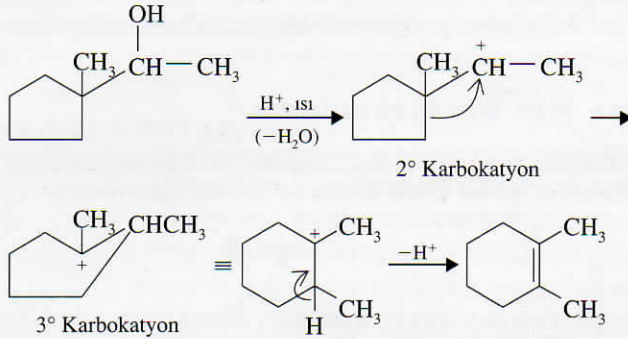


Daha fazla yeğlenen yol, oluşan alkenin türüyle belirlenir. (b) Yolu, çok kararlı tetrasüstitüe alkeni verir ve bu yol karbokatyonların bir çoğu tarafından takip edilir. Diğer taraftan, (a) yolu daha az kararlı bir disüstitüe alkeni verir ve tepkimede en az oluşan ürün oluşturur. **Alkollerin asit katalizli su çıkarılması tepkimelerinde, daha kararlı bir alkenin oluşması genel bir kuraldır (Zaitsev kuralı).**

Karbokatyon tepkimelerinin binlercesini içeren çalışmalar yukarıda verilen türdeki çevrilmelerin genel bir oluşum olduğunu ortaya koymuştur. **Bu tür çevrilmeler, bir alkanür veya bir hidrür iyonu göçünün daha kararlı bir karbokatyon oluşturduğu durumlarda gerçekleşir.** Aşağıda bazı örnekler verilmiştir:



Aşağıdaki örneklerde olduğu gibi, karbokasyonların çevrilmeleri halka büyüklüğünde bir değişikliğe de yolaçabilir:

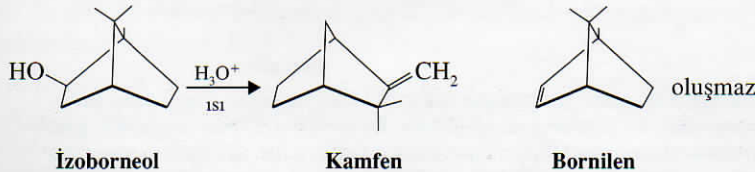


Bu süreç, özellikle halka gerginliğinde bir rahatlama meydana geldiğinde tercih edilir.

Neopentil alkolün, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$, asit katalizli su çıkarılması tepkimesi ana ürün olarak 2-metil-2-büten oluşturmaktadır. Bu ürünün oluşumundaki bütün basamakları gösteren bir mekanizma tasarlayınız.

2-Metil-1-bütanol veya 3-metil-1-bütanolün asit katalizli su çıkarılması tepkimesi ana ürün olarak 2-metil-2-büten oluşturmaktadır. Bu sonuçları açıklayan uygun mekanizmaları yazınız.

İzoborneol olarak adlandırılan bileşik %50'lik sülfürik asitle ısıtıldığında, bu tepkimenin ürünü, oluşması muhtemel olan bornilen değil, kamfen olarak adlandırılan bileşiktir. Modelleri size yardımcı olarak kullanarak, kamfenin nasıl oluştuğunu gösteren bir mekanizmayı basamak basamak yazınız.



7.8B Bir Birincil Alkolden Su Çıkarılmasından Sonraki Çevrilmeler

Birincil alkollerden su çıkarılması tepkimelerini izleyen çevrilmeler de vardır. Bir birincil alkolden su çıkarılması esnasında bir birincil karbokasyonun oluşması mümkün

◀ Problem 7.10

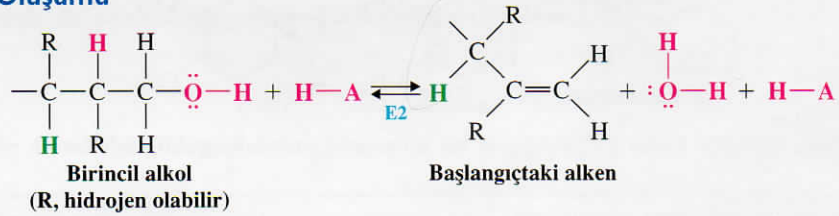
◀ Problem 7.11

◀ Problem 7.12

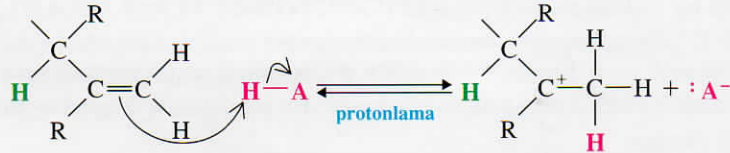
olmadığından birincil alkolden bir alkenin oluşması, Altbölüm 7.7C'de tanımlandığı gibi bir E2 mekanizmasıyla olur. Bununla birlikte, alken bir proton alarak, bir alkolden su çıkarılmasına ait E1 mekanizmasındaki *proton ayrılması* basamağının tersi bir süreçle bir karbokatyon *oluşturur* (Altbölüm 7.7A). Bir uç alken bunu, uçtaki karbon atomuna bir proton bağlamak için π elektronlarını kullanarak gerçekleştirdiğinde, zincirin ikinci karbonunda bir karbokatyon oluşur.* Bu karbokatyon zincire göre iç kısımda bulunduğu için, substrata bağlı olarak ikincil veya üçüncül olabilir. Henüz öğrendiğimiz çeşitli süreçler, şimdi oluşan bu karbokatyondan meydana gelebilir: (1) başlangıçta oluşan uç alkenden daha kararlı bir alken vermek üzere farklı bir β -hidrojeni ayrılabilir; (2) daha kararlı bir karbokatyon vermek üzere bir hidrür veya alkanür çevrilmesi meydana gelebilir (örn. 2° 'den 3° karbokatyon), daha sonra ayrılmayla süreç tamamlanabilir veya (3) bir nükleofil bir yer değiştirme ürünü oluşturmak üzere bu karbokatyonların herhangi birine atak yapabilir. Alkollerin su çıkarılmasındaki yüksek sıcaklık koşullarında başlıca ürünler, yer değiştirme ürünlerinden daha çok alkenler olacaktır.

Tepkime için Bir Mekanizma

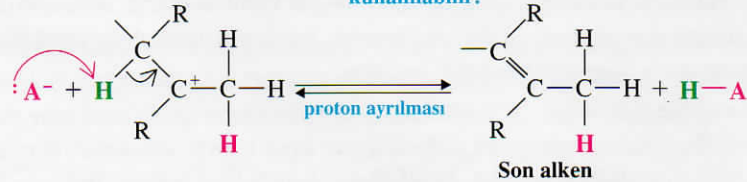
Bir Birincil Alkolden Su Çıkarılması Sırasında Çevrilmeye Bir Alkenin Oluşumu



Birincil alkol, başlangıçta, bir E2 mekanizmasıyla su çıkarılması tepkimesini verir (Altbölüm 7.7C).



Daha sonra başlangıçtaki alken π elektronlarını, bir ikincil ya da üçüncül karbokatyon oluşturmak üzere uçtaki karbon atomuna bir proton bağlamak için kullanılabilir.

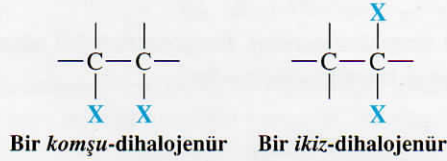


Başlangıçtaki alken yerine daha fazla sübstitüe bir alken oluşturmak üzere karbokatyondan bir β -hidrojeni ayrılabilir. Bu proton ayrılması basamağı, genel bir E1 ayrılması tepkimesinin tamamlanmasındakiyle aynıdır. (Bu karbokatyon, bir S_N1 süreciyle gerçekleşen ayrılma ya da yer değiştirmelerden önce daha ileri çevrilmeler gibi farklı yönlere de kayabilir.)

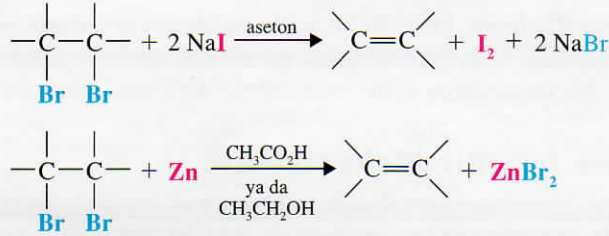
* Bu karbokatyon, bir birincil alkolden, protonlanmış hidroksil grubunun ayrılması ve bir hidrürün β -karbon atomundan uçtaki karbon atomuna kaymasıyla da doğrudan oluşabilirdi.

7.9 KOMŞU DİBROMÜRLERDEN BROM ÇIKARILMASIYLA ALKEN SENTEZİ

Komşu (İng. vicinal veya *vic*) dihalojenürler, halojenlerin birbirine bitişik karbon atomlarına bağlı olduğu dihalo bileşikleridir. **İkiz** (İng. geminal veya *gem*) dihalojenürlerse, halojen atomlarının aynı karbon atomuna bağlı olduğu dihalojenürlerdir.



komşu-Dibromürler, asetondaki bir sodyum iyodür çözeltisiyle veya asetik asit (ya da etanol) içinde toz haline getirilmiş çinkoyla etkileştirildiğinde **brom ayrılmasına** uğrarlar.

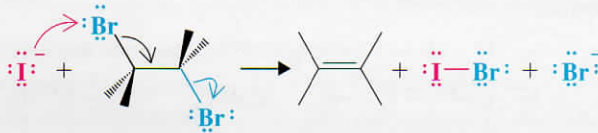


Sodyum iyodürle meydana gelen brom ayrılması, hidrojen halojenür ayrılmasına benzeyen bir E2 mekanizmasıyla yürür.

Tepkime için Bir Mekanizma

komşu-Dibromürlerden Brom Çıkarılması

1. Basamak



Bu basamakta, bir iyodür iyonu brom atomu üzerine bir S_N2 atağı yaparak ona bağlanır; brom atomunun uzaklaşması, E2 ayrılmasına ve bir ikili bağ oluşumuna neden olur.

2. Basamak



Burada, iyodür iyonunun IBr'ye S_N2 tipindeki bir atağı I_2 ve bromür iyonunun oluşumuna yol açar.

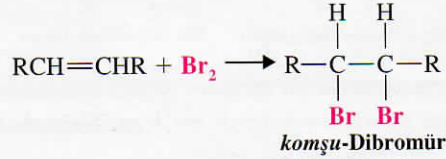
Molekülden çinko yardımıyla brom çıkarılması metalin yüzeyinde meydana gelir ve mekanizması belirli değildir. Diğer elektropozitif metaller de (örneğin Na, Ca ve Mg) *komşu*-dibromürlerden brom çıkarılmasına yol açabilir.

komşu-Dibromürler, genellikle bir alkene brom katılmasıyla elde edilirler (Altbölüm 8.6). Sonuç olarak, bir *komşu*-dibromürden halojen çıkarılması genel bir sentez yöntemi.

mi olarak nadiren kullanılmaktadır. Bromlama ve ardından da brom çıkarılması, alkenlerin saflaştırılması (bkz. Problem 7.39) ve ikili bağın korunması bakımından yararlıdır. Bunun bir örneğini daha sonra göreceğiz.

7.10 AYRILMA TEPKİMELERİYLE ALKİNLERİN SENTEZİ

Alkinler, alkenlerden de sentezlenebilirler. Bu yöntemde bir alken önce bromla etkileştirilerek bir *komşu-dibromo* bileşiği oluşturulur.

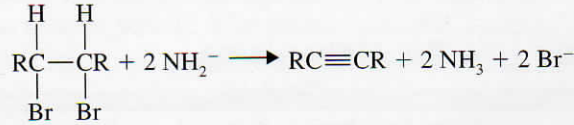


Daha sonra, *komşu-dibromür*, kuvvetli bir bazla tepkimeye sokularak molekülden hidrojen halojenür çıkarılır. Hidrojen halojenür çıkarılması iki basamakta meydana gelir. Birinci basamak, bir bromoalken verir.

Tepkime için Bir Mekanizma

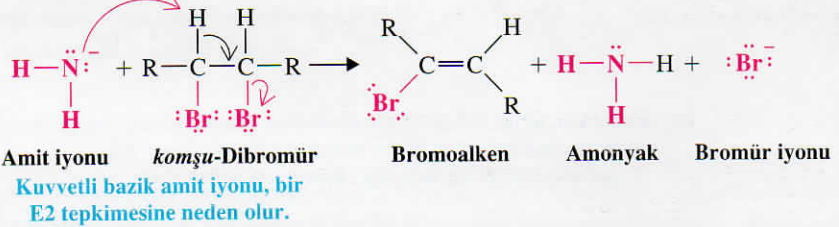
komşu-Dibromürlerden Hidrojen Halojenür Çıkartılmasıyla Alkin Oluşumu

Tepkime:

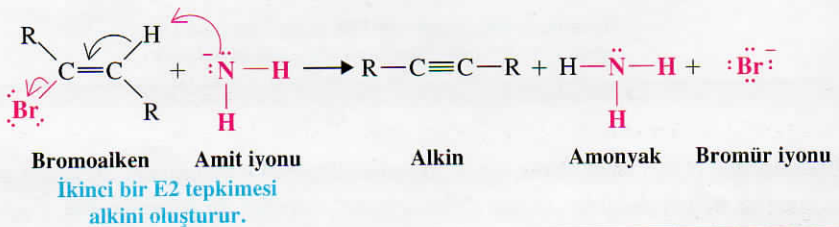


Mekanizma:

1. Basamak



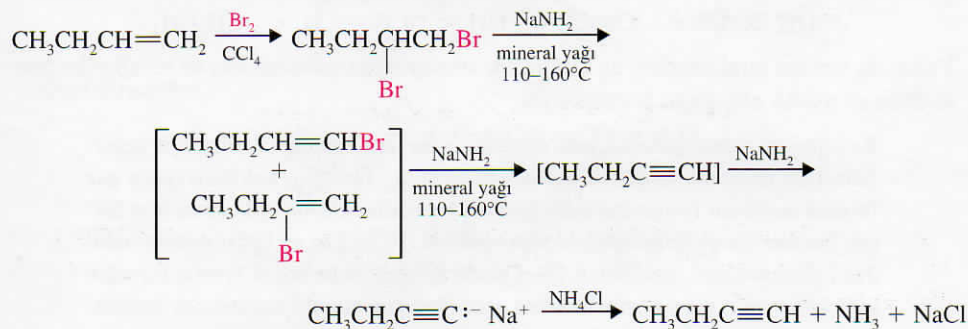
2. Basamak



Koşullara bağlı olarak, bu iki hidrojen halojenür çıkarılması ayrı ayrı tepkimeler olarak gerçekleştirilebileceği gibi, birbirini izleyen tepkimeler olarak bir tek karışım içeri-

sinde de gerçekleştirilebilir. Kuvvetli baz olan sodyum amit, tek bir tepkime karışımında her iki hidrojen halojenür çıkarılmasını da etkili bir şekilde gerçekleştirebilir (Dihalojenür bileşiğinin her molü için en az iki eşdeğer mol, eğer ürün bir uç alkinse üç eşdeğer mol sodyum amit kullanılmalıdır. Çünkü, karışım içerisinde uç alkin oluştuğu anda sodyum amit tarafından protonu kopartılır.) Sodyum amit yardımıyla hidrojen halojenür çıkarılması genellikle sıvı amonyak içerisinde veya mineral yağı gibi soy bir ortamda gerçekleştirilir.

Aşağıdaki örnekler, bu yöntemi göstermektedir;



Ketonlar, fosfor pentaklorürle verdikleri tepkimelerinde *ikiz*-dihalojenürlere dönüşürülebilirler ve bu ürünler de alkinlerin sentezlenmesinde kullanılabilir.

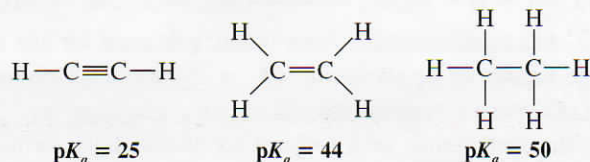


Propinin, aşağıdaki bileşiklerin her birinden sentezindeki tüm basamakları gösteriniz. **Problem 7.13**

- (a) CH_3COCH_3 (c) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$
(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}_2$ (d) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

7.11 UÇ ALKİNLERİN ASİTLİĞİ

Etin molekülündeki hidrojen atomları, eten veya etan molekülündekilere göre çok daha asidiktir (bkz. Altbölüm 3.7).



Anyonların bazlıklarının sırası hidrokarbonların bağlı asitliklerinin tersidir. Etanür iyonu en baziktir, etinür iyonu ise en az bazikliğe sahiptir.

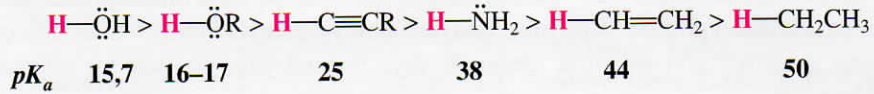
Bağlı Bazlık



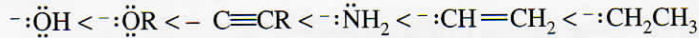
Etin ve etinür iyonları hakkında söylediğimiz şeyler herhangi bir uç alkin ($\text{RC}\equiv\text{CH}$) ve herhangi bir alkinür iyonu ($\text{RC}\equiv\text{C}^-$) için de doğrudur. Eğer buna,

periyodik çizelgenin birinci sıra elementlerinin diğer hidrojen bileşiklerini de dahil edersek, aşağıdaki bağıl asitlik ve bazlık sıralarını yazabiliriz.

Bağıl Asitlik



Bağıl Bazlık

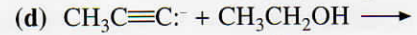


Yukarıda verilen sıralamadan, uç alkinlerin amonyaktan daha asidik, su ve alkollerden- se daha az asidik olduğunu görmekteyiz.

Bu sonuçlar sadece çözelti içinde meydana gelen asit-baz tepkimeleri için geçerlidir. Gaz fazındaki asitlik ve bazlık çok farklıdır. Örneğin, hidroksit iyonu gaz fazında asetilenür iyonundan daha kuvvetli bir bazdır. Bunun açıklaması bize tek- rar, iyonları içeren çözeltilerdeki tepkimelerde çözücünün ne kadar önemli oldu- ğunu gösterir (bkz. Altbölüm 6.14). Çözelti içindeki daha küçük iyonlar (örneğin hidroksit iyonu) daha büyük iyonlara göre (örneğin, etinür iyonları) çok daha et- kili bir şekilde sarılırlar. Bu bakımdan küçük iyonlar daha kararlıdır ve bazlıkla- rı daha azdır. Gaz fazında büyük iyonlar kendi bağ elektronlarının polarize olmasıyla kararlı kınırlar. Bir grup büyüdükçe daha çok polarize olabilir. Bunun sonucu olarak gaz fazında büyük iyonların bazlıkları daha azdır.

Problem 7.14

➤ Aşağıdaki asit-baz tepkimelerinin ürünlerini tahmin ediniz. Eğer dengede kayda de- ğer miktarda ürün oluşmazsa, onu da belirtiniz. Her bir durumda, daha kuvvetli asi- di, daha kuvvetli bazı, daha zayıf asidi ve daha zayıf bazı belirleyip işaretleyiniz.



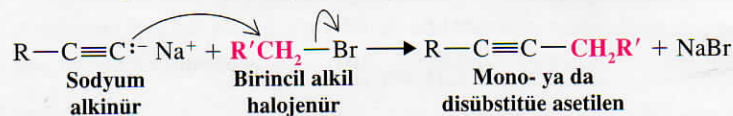
7.12 UÇ ALKİNLERİN ASETİLENİK HİDROJEN ATOMUNUN YER DEĞİŞTİRMESİ

Sodyum etinür ve diğer sodyum alkinürler, uç alkinlerin sıvı amonyak içerisinde sod- yum amitle etkileştirilmesiyle elde edilirler.



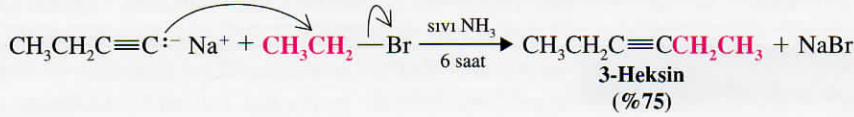
Bu tepkimeler asit-baz tepkimeleridir. Amit iyonu, çok zayıf bir asit olan amonyağın ($pK_a = 38$) konjuge bazıdır ve uç alkinlerin ($pK_a = 25$) asetilenik protonlarını uzaklaştı- rabilir. Tepkime çok yüksek verimle gerçekleşir.

Altbölüm 4.18'de gördüğümüz gibi, sodyum alkinürler, diğer alkinlerin sentezi için kullanılabilir yararlı ara ürünlerdir. Bu tepkimeler, sodyum alkinürün bir birincil alkil halojenürle etkileştirilmesiyle başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir.

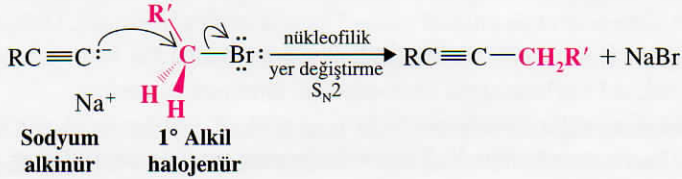


(R veya R' ya da her ikisi de hidrojen olabilir).

Aşağıdaki örnek, alkinlerin bu tür sentezini göstermektedir:

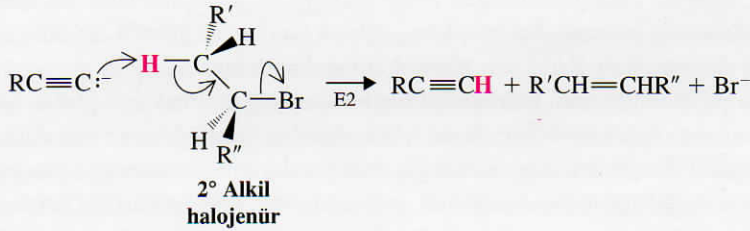


Bu ve diğer örneklerde, alkinür iyonunun nükleofil olarak davranarak birincil bir alkil halojenürün halojenür iyonunuyla yer değiştirdiğini görmekteyiz. Bu bir **S_N2 tepkimesidir** (Altbölüm 6.6).



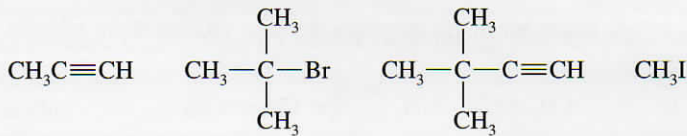
Alkinür iyonunun ortaklaşmamış elektron çifti, halojen atomu taşıyan karbon atomuna arkadan atak yapar ve onunla bir bağ oluşturur. Halojen atomu bir halojenür iyonu olarak ayrılır.

Bu sentez ikincil ve üçüncül alkil halojenürlerin kullanılması halinde başarısız olur, çünkü alkinür iyonu bir nükleofilden daha çok bir baz olarak hareket eder ve bu durumda esas tepkime bir **E2 ayrılmasıdır** (Altbölüm 6.17). Bu ayrılmanın ürünleri bir alken ve sodyum alkinürün oluşturulduğu alkindir.



Amacınız, 4,4-dimetil-2-pentil sentezlemek olsun. Bunun için, aşağıdaki reaktiflerin herhangi birini seçerek başlayabilirsiniz.

Problem 7.15



Elinizde sodyum amit ve sıvı amonyağın da olduğunu varsayınız. İstenen bileşiğin en iyi sentezini tasarlayınız.

7.13 ALKENLERİN HİDROJENLENMESİ

Alkenler, çok ince bölünmüş çeşitli metal katalizörler kullanıldığında hidrojenle tepkime verirler (bkz. Altbölüm 4.18A). Meydana gelen tepkime bir **katılma tepkimesidir**; ikili bağın her bir karbon atomuna bir hidrojen atomu katılır. Bu tepkime, katalizör kul-

Gıda Endüstrisinde Hidrojenleme



Fırında pişirme işlerinde kullanılan; yağlar, kısmen hidrojenlendirilmiş mono- ve diasilgliseroller içeren bir ürün.

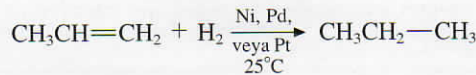
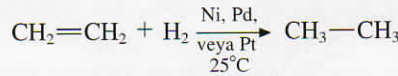
Gıda endüstrisinde, margarin ve katı pişirme yağlarının yapımında, sıvı bitkisel yağların yarı katı yağlara dönüştürülmesinde katalitik hidrojenlenmeden yararlanılır. Bir çok hazır gıdanın üzerindeki etiketleri incelediğinizde bunların “kısmen hidrojenlenmiş bitkisel yağlar” içerdiklerini görürsünüz. Gıdaların bu bitkisel yağları içermesinin bir kaç nedeni vardır, bunlardan biri kısmen hidrojenlenmiş bitkisel yağların daha uzun süre raf ömrünün olmasıdır.

Katı ve sıvı yağlar (Altbölüm 23.2) “yağ asitleri” denilen uzun zincirli karboksilik asitlerin gliseril esterleridir. Yağ asitleri, doymuş (molekülde ikili bağ yok), tekli doymamış (molekülde bir ikili bağ var) veya çoklu doymamış (molekülde birden daha fazla ikili bağ var) yapıya sahiptirler. Sıvı yağlar tipik olarak katı yağlara göre daha yüksek oranda bir veya daha fazla ikili bağ içeren yağ asitleri içerirler. Bir sıvı yağın hidrojenlenmesi, onun bazı ikili bağlarını birli bağlara dönüştürür ve bu dönüşüm sonucu, margarin veya yarı katı bir pişirme yağı kıvamında katı bir yağ oluşur.

Vücudumuz birden fazla ikili bağ içeren doymamış yağları yapamaz, dolayısıyla sağlıklı olabilmek için yiyeceklerimizle düzgün bir şekilde belirli bir oranda bu tür yağlar alınmalıdır. Doymuş katı yağlar, vücudumuzun hücrelerinde diğer gıda kaynaklarından yapılabilirler, örneğin karbohidratlardan (yani şekerler ve nişastalardan). Bu nedenle, günlük yiyeceklerimiz arasında doymuş katı yağların bulunması gerekli değildir ve çok fazla katı yağ alınması kalp damarları hastalıklarına neden olur.

Önemli bir problem; kısmen hidrojenlenmiş bitkisel yağ üretmek için kullanılan katalitik hidrojenleme sırasında hidrojenleme için kullanılan katalizörlerin, yağ asitlerinin (bunların bazıları hidrojen katmaz) ikili bağlarının bazılarının izomerleşmesine yol açmasıdır. Bir çok doğal katı ve sıvı yağlarda, yağ asitlerinin ikili bağları cis konfigürasyonuna sahiptir. Hidrojenlenme için kullanılan katalizörler, bu cis ikili bağların bazılarını doğal olmayan trans konfigürasyona çevirirler. Trans yağ asitlerinin sağlık üzerine etkisiyle ilgili çalışmalar henüz devam etmektedir, fakat son zamanlardaki deneysel veriler, bunların kan serumundaki kolesterol ve triasilgliserol seviyesini arttırdığını göstermektedir ki buna bağlı olarak da kalp damarları hastalıkları riski artmaktadır.

lanılmadığında kayda değer bir hızda meydana gelmez. (Katalizörün işlevini Altbölüm 7.14’de göreceğiz.)



Bir alkene hidrojen katılması sonucu bir alkan oluşur. Alkanlar yalnızca birli bağ bulundurlar ve hidrokarbonların sahip olabileceği en fazla sayıda hidrojen atomuna sahiptirler. Bu nedenle alkanlar **doymuş bileşikler** olarak adlandırılırlar. İkili bağ bulunduran alkenler maksimum hidrojen atomu sayısından daha az sayıda hidrojen atomuna sahiptirler, hidrojen katabilirler ve **doymamış bileşikler** olarak adlandırılırlar. Bir alkene hidrojen katılması işlemi bazen **indirgenme** tepkimesi olarak tanımlanır. Bununla birlikte, hidrojen katılmasını tanımlamak için çoğu zaman **katalitik hidrojenleme** terimi kullanılır.

7.14 HİDROJENLEME: KATALİZÖRÜN GÖREVİ

Bir alkenin hidrojenlenmesi eksotermik bir tepkimedir ($\Delta H^\circ \cong -120 \text{ kJ mol}^{-1}$).

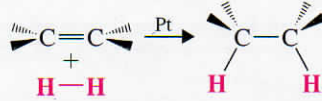


Hidrojenleme tepkimeleri genellikle yüksek serbest aktifleşme enerjisine sahiptir. Bir alken, oda sıcaklığında katalizörsüz ortamda moleküler hidrojenle tepkime *vermez*, fakat metal katalizör ilave edildiğinde tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir. Katalizör, *da-ha düşük serbest aktifleşme enerjili* bir tepkime için yeni bir yol sağlar (Şekil 7.8).

Hidrojenleme için çok yaygın olarak kullanılan katalizörler (çok ince bölünmüş platin, nikel, paladyum, rodyum ve rutenyum) hidrojen moleküllerini yüzeylerinde tutarlar (adsorblarlar). Hidrojen adsorblanması genellikle kimyasal bir tepkimedir ve metal yüzeyindeki ortaklaşmamış elektronlar hidrojenin elektronlarıyla *eşleşirler* (Şekil 7.9a) ve hidrojeni yüzeye bağlarlar. Bir alkenin adsorplanmış hidrojene sahip bir yüzeye çarpışması, aynı zamanda alken molekülünün de yüzeye tutunmasını sağlar (Şekil 17.9b). Basamaklar üzerinden hidrojen aktarılması meydana gelir ve organik molekül katalizör yüzeyini terketmeden önce bir alkan oluşturur (Şekil 7.9c, d). Sonuç olarak, *her iki hidrojen atomu genellikle molekülün aynı tarafından katılır*. Bu tür bir katılma, bir *sin* katılması olarak tanımlanır (Alt bölüm 7.14A).



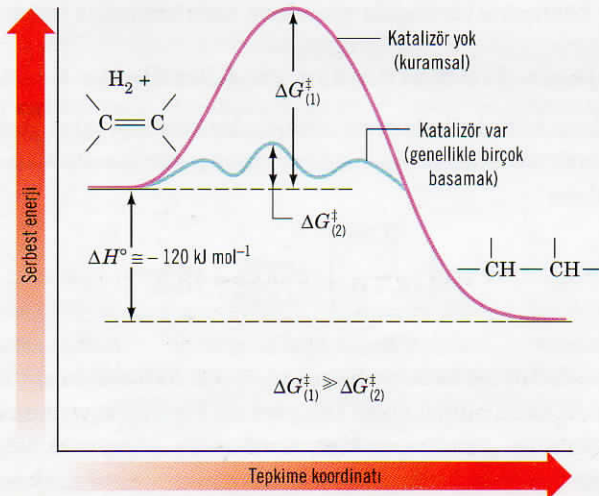
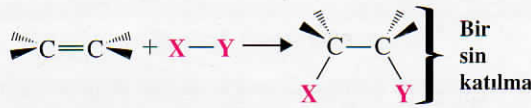
Hidrojenleme



Katalitik hidrojenleme, bir *sin* katılma.

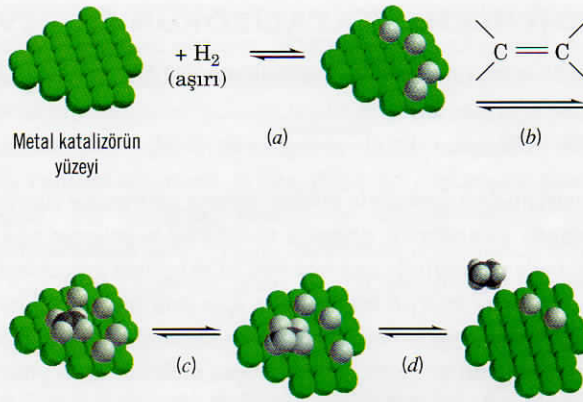
7.14A Sin ve Anti Katılmalar

Bir katılma tepkimesinde, reaktifin kısımları reaktant molekülüne aynı taraftan katılıyorsa bu tür bir katılma *sin katılma* olarak adlandırılır. Henüz gördüğümüz platin katalizli hidrojen katılması tepkimesi ($X = Y = \text{H}$) bir *sin* katılma.

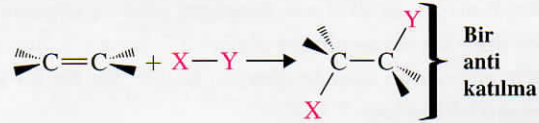


Şekil 7.8 Bir alkenin bir katalizör beraberinde hidrojenlenmesinin ve katalizör yokluğunda kuramsal tepkimesinin serbest enerji diyagramı. Katalizlenmeyen tepkimenin serbest aktifleşme enerjisi [$\Delta G^\ddagger_{(1)}$], katalizlenen tepkimenin en büyük serbest aktifleşme enerjisinden [$\Delta G^\ddagger_{(2)}$] çok daha büyüktür.

Şekil 7.9 İyice bölünmüş platin metalinin katalizörlüğünde bir alkene hidrojen katılmasının mekanizması: (a) hidrojen adsorbsiyonu; (b) alken adsorbsiyonu; (c) ve (d), her iki hidrojen atomunun alken molekülüne aynı taraftan basamak basamak katılması (*sin* katılma).



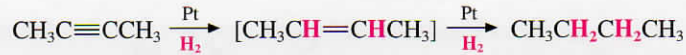
Bir *sin* katılmanın zıttı **anti katılma**dır. Bir anti katılda, katılan reaktifin kısımları reaktantın ters yüzeylerine katılır.



Bölüm 8'de, önemli *sin* ve anti katılmaların bir kısmını öğreneceğiz.

7.15 ALKİNLERİN HİDROJENLENMESİ

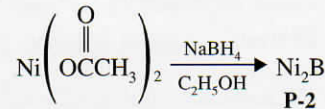
Bir karbon-karbon üçlü bağına, şartlar ve kullanılan katalizöre bağlı olarak bir veya iki mol hidrojen katılır. Bir platin katalizör kullanıldığında alkin molekülü genellikle iki eşdeğer mol hidrojenle tepkime vererek bir alkan oluşturur.



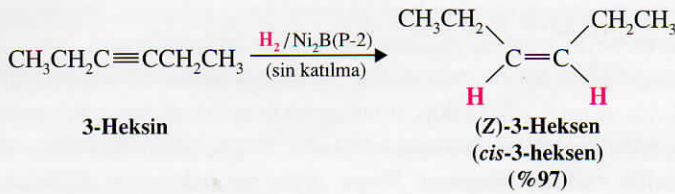
Bununla birlikte, bir alkinin hidrojenlenerek alkene dönüştürülmesi özel katalizörler veya reaktifler kullanılarak yapılır. Ayrıca, bu özel yöntemler, disüstitüe alkinlerden (*E*) veya (*Z*) konfigürasyonundaki alkenlerin hazırlanmasına imkan verir.

7.15A Hidrojenin Sin Katılması: *cis*-Alkenlerin Sentezi

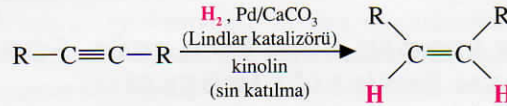
Bir alkinin bir alkene hidrojenlenmesini sağlayan bir katalizör nikel borür bileşiğidir ve P-2 katalizörü olarak adlandırılır. Bu katalizör, nikel asetatın sodyum borhidürle indirgenmesiyle hazırlanır.



Alkinlerin P-2 katalizörü beraberinde hidrojenlenmesi **hidrojenin sin katılmasına** neden olur ve bir iç alkinden oluşan alken (*Z*), yani *cis* konfigürasyonuna sahiptir. 3-Heksinin hidrojenlenmesi bu yöntemi açıklar. Katalizörün yüzeyinde meydana gelen bu tepkime (Alt bölüm 7.14) *sin* katılmaya yol açar.

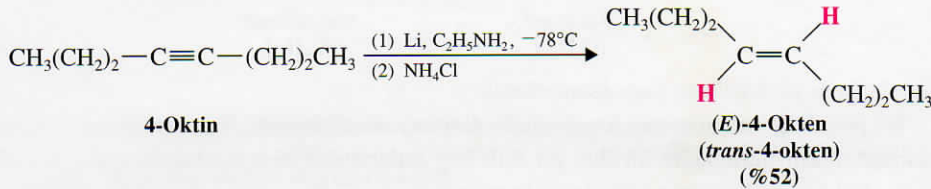


Disübstitüe alkinlerden *cis*- alkenleri elde etmek için diğer özel şartlandırılmış katalizörler de kullanılabilir. Örneğin, metalik paladyum, kalsiyum karbonat üzerinde biriktirilir, sonra kurşun asetat ve kinolin (Alt bölüm 20.1B) ile şartlandırılır. Bu özel katalizör Lindlar katalizörü olarak bilinir.



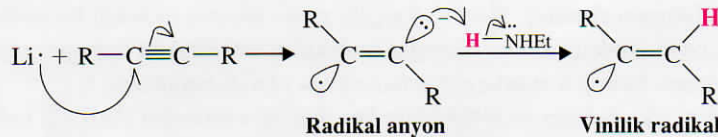
7.15B Hidrojenin Anti Katılması: *trans*-Alkenlerin Sentezi

Alkinler, lityum veya metalik sodyumla, amonyak veya etilamin içerisinde düşük sıcaklıklarda indirgendiği zaman üçlü bağa bir **anti katılma** meydana gelir. Bu tepkime bir **çözünen metal indirgemesi** olarak adlandırılır ve (*E*) veya *trans*- alken oluşturur.



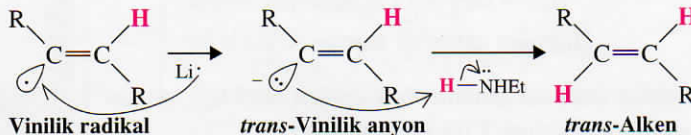
Tepkime için Bir Mekanizma

Bir Alkinin Çözünen Metal İndirgenmesi



Bir lityum atomu, alkinin π bağına bir elektron verir. Melezleşme sp^2 haline dönüşerek bir elektron çifti bir karbon atomuna kayar.

Radikal anyon bir baz olarak davranır ve bir etilamin molekülünden bir proton koparır.



İkinci bir lityum atomu vinilik radikale bir elektron verir.

Radikal anyon bir baz olarak hareket eder ve bir etilamin molekülünden bir proton kapanır.

Yukarıda kutu içerisinde gösterilen bu tepkimenin mekanizması, lityum (veya sodyum) atomlarından, birbirini izleyen, elektron aktarımını ve aminlerden (veya amonyaktan) proton aktarımını içerir. Birinci basamakta, bir lityum atomu alkin molekülüne bir elektron aktararak, bir negatif yüke sahip, ortaklaşmamış tek elektron bulunduran, **radikal anyon** olarak adlandırılan bir ara ürün oluşturur. İkinci basamakta amin bir proton aktararak bir **vinilik radikal** oluşturur. Sonra, diğer bir elektronun aktarılmasıyla bir **vinilik anyon** oluşur. Bu basamak, tepkimenin stereokimyasını belirler. Öncelikle *trans*-vinilik anyon meydana gelir, çünkü, hacimli alkil grupları farklı düzlemlerde bulunacağı için bu yapı daha karardır. *trans*-Vinilik anyonun protonlanması *trans*-alken verir.

7.16 HİDROKARBONLARIN MOLEKÜL FORMÜLLERİ: HİDROJEN EKSİKLİĞİ İNDEKSİ

Molekül formüllerinde yalnızca bir ikili bağ bulunan alkenlerin genel formülleri C_nH_{2n} şeklindedir. Bunlar, sikloalkanlarla izomerdir. Örneğin, 1-heksen ve sikloheksan aynı molekül formülüne (C_6H_{12}) sahiptir:



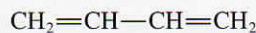
1-Heksen
(C_6H_{12})



Sikloheksan
(C_6H_{12})

Sikloheksan ve 1-heksen yapı izomerleridir.

İki ikili bağ bulunduran alkenler (alkadienler) ve alkinler C_nH_{2n-2} genel formülüne sahiptirler. Bir üçlü bağla birlikte bir ikili bağ bulunduran hidrokarbonlar (alkeninler) ve üç ikili bağ bulunduran alkenler (alkatrienler) vb., C_nH_{2n-4} genel formülüne sahiptir.



1,3-Bütadien
(C_4H_6)



1,3,5-Heksatrien
(C_6H_8)

Bilinmeyen bir hidrokarbonla çalışan bir kimyacı, bu bileşiğin molekül formülünden ve **hidrojen eksikliği indeksi**nden molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edebilir. Hidrojen eksikliği indeksi, karşılık gelen alkanın molekül formülündeki hidrojen sayısından, dikkate alınan bileşiğin molekül formülündeki hidrojen sayısı çıkarıldığında bulunan hidrojen atomu *çiftlerinin* sayısı olarak tanımlanır.*

Örneğin, sikloheksan ve 1-heksenin her ikisi için hidrojen eksikliği indeksi (bir *çift* hidrojen atomu anlamına gelen) birdir. Karşılık gelen alkan (yani aynı sayıda karbon atomuna sahip alkan) heksandır.

$$C_6H_{14} = \text{karşılık gelen alkanın formülü (heksan)}$$

$$C_6H_{12} = \text{bileşiğin formülü (1-heksen veya sikloheksan)}$$

$$H_2 = \text{fark} = 1 \text{ çift hidrojen atomu}$$

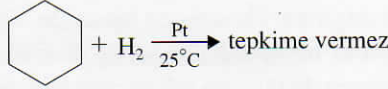
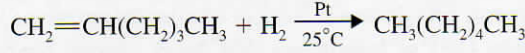
$$\text{Hidrojen eksikliği indeksi} = 1$$

Etin (asetilen) veya 1,3-bütadienin hidrojen eksikliği indeksi 2; 1,3,5-heksatrienin hidrojen eksikliği indeksiye 3'tür (hesaplayınız).

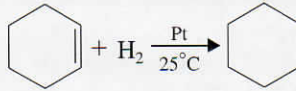
Verilen bir bileşikte olan halka sayısının belirlenmesi, deneysel olarak kolaylıkla yapılır. İkili ve üçlü bağ içeren moleküller, platin katalizöründe oda sıcaklığında hid-

* Bazı organik kimyacılar, hidrojen eksikliği indeksini "doymamışlık derecesi" veya "ikili bağ eşdeğeri sayısı" olarak ifade ederler.

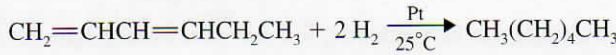
rojen katabilirler. **Her bir ikili bağa bir eşdeğer mol hidrojen ve her bir üçlü bağa da iki eşdeğer mol hidrojen katılabilir. Halkalar, oda sıcaklığında hidrojenlenmeden etkilenmezler.** Böylece, hidrojenleme tepkimesi, bir taraftan halkalar ve diğer taraftan ikili veya üçlü bağlar arasındaki farkı belirlememize yardım eder. Bir örnek olarak, C_6H_{12} molekül formüllü 1-heksen ve sikloheksan bileşiklerini ele alalım. 1-Heksen, bir mol hidrojenle tepkime vererek heksan oluştururken, aynı koşullar altında sikloheksan tepkime vermez.



Diğer bir örneği ele alalım. Sikloheksen ve 1,3-heksadien aynı molekül formülüne (C_6H_{10}) sahiptir. Her iki bileşik de bir katalizör beraberinde hidrojenle tepkime verir, fakat halkalı yapıya sahip olan ve tek bir ikili bağ bulunduran sikloheksen, yalnızca bir mol hidrojenle tepkimeye girer. 1,3-Heksadiene ise iki mol hidrojen katılabilir.



Sikloheksen



1,3-Heksadien

(a) 2-Heksenin hidrojen eksikliği indeksi nedir? (b) Metilsiklopentanin hidrojen eksikliği indeksi kaçtır? (c) Hidrojen eksikliği indeksi, zincirdeki ikili bağın konumu hakkında herhangi bir fikir verir mi? (d) Hidrojen eksikliği indeksi, halkanın büyüklüğü hakkında bir fikir verir mi? (e) 2-Heksenin hidrojen eksikliği indeksi kaçtır? (f) Genel anlamda $C_{10}H_{16}$ molekül formülüne sahip bir bileşik için hangi yapısal olasılıklar mümkündür?

◀ Problem 7.16

Zencefilden izole edilen zingiberen güzel kokulu bir bileşiktir; $C_{15}H_{24}$ molekül formülüne sahiptir ve hiçbir üçlü bağ bulundurmaz. (a) Zingiberenin hidrojen eksikliği indeksi nedir? (b) Zingiberen, aşırı hidrojen kullanılarak katalitik hidrojenlemeye uğratıldığında, bir mol zingiberenin 3 mol hidrojen kattığı ve molekül formülü $C_{15}H_{30}$ olan bir bileşik oluşturduğu belirlenmiştir. Bir zingiberen molekülünde kaç tane ikili bağ vardır? (c) Bir zingiberen molekülünde kaç tane halka vardır?

◀ Problem 7.17

İSTEĞE BAĞLI KONU

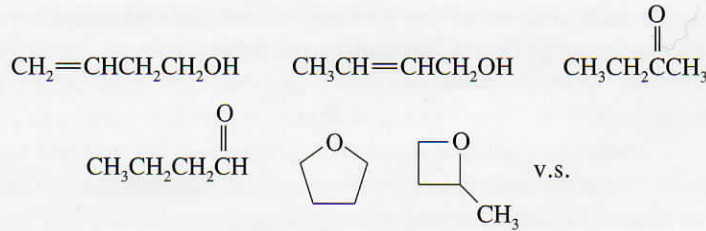
Hidrojen Eksikliği İndeksinin (HEİ) Hesaplanmasıyla İlgili Ek Bilgiler

Hidrokarbonlar dışındaki bileşiklerin de hidrojen eksikliği indeksinin (HEİ) hesaplanması nispeten kolaydır.

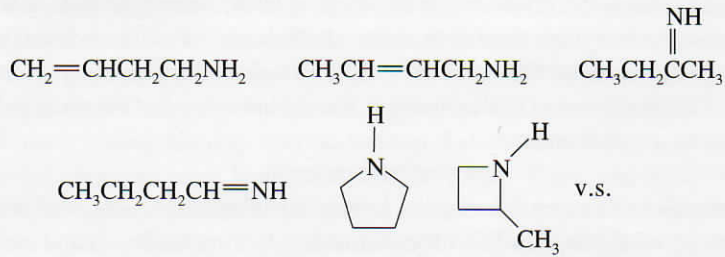
Halojen atomu bulunduran bileşiklerde, halojen atomları basitçe hidrojen atomu gibi sayılır. Molekül formülü $C_4H_6Cl_2$ olan bir bileşik düşünün. Hidrojen eksikliği

indeksini hesaplamak için klor atomlarını hidrojen atomlarıyla değiştirerek, bileşiğin formülünü C_4H_8 gibi düşünün. Bu formül, bir doymuş alkan formülünden (C_4H_{10}) iki hidrojen atomu daha eksiktir ve bu bize bileşiğin hidrojen eksikliği indeksinin bire eşit olduğunu ($HEİ = 1$) ifade eder. Dolayısıyla, bileşik ya bir halkaya ya da bir ikili bağa sahiptir. [Bir hidrojenleme deneyinden hangisi olduğunu söyleyebiliriz: Eğer bileşik, katalizör varlığında ve oda sıcaklığında bir mol hidrojen (H_2) katarsa o, bir ikili bağ bulundurmaktadır; eğer, bileşik hidrojen katmıyorsa bir halkaya sahiptir].

Oksijen bulunduran bileşiklerde, basitçe oksijen atomlarını ihmal ederiz ve geriye kalan formülden HEİ'ni hesaplarız. Bir örnek olarak, bir bileşiğin C_4H_8O formülüne sahip olduğunu düşünün. Hesaplama amacıyla, bileşiği basit olarak C_4H_8 gibi düşünürüz ve $HEİ = 1$ olarak hesaplarız. Bu sonuç şu anlama gelir: bileşik ya bir halka, ya da bir ikili bağ bulundurmaktadır. Bu bileşik için bazı yapısal olasılıklar aşağıda verilmektedir. İkili bağın bir karbon–oksijen ikili bağı olarak bulunabileceğine dikkat ediniz.



Azot atomu bulunduran bileşiklerde, her bir azot atomu için bir hidrojen çıkarırız ve azot atomlarını ihmal ederiz. Örneğin, C_4H_9N formülüne sahip bir bileşiği C_4H_8 gibi kabul ederiz ve tekrar $HEİ = 1$ olarak hesaplarız. Bu sonuca göre yapısal olasılıklar aşağıdaki gibidir:

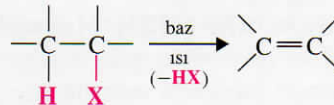


Alken ve Alkinlerin Elde Ediliş Yöntemlerinin Özeti

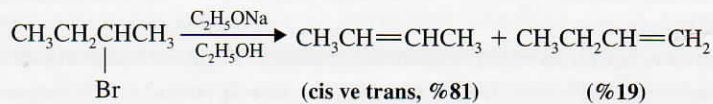
Bu bölümde, alkenlerin sentezi için dört genel yöntem anlattık.

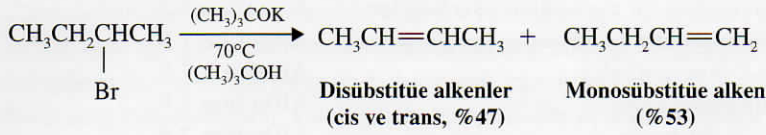
1. Alkil Halojenürlerden Hidrojen Halojenür Çıkarılması (Altbölüm 7.6)

Genel Tepkime



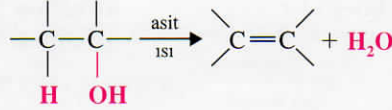
Özel Örnekler



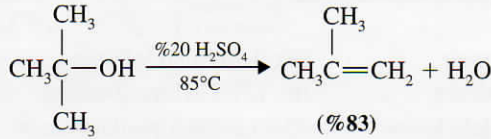


2. Alkollerden Su Çıkarılması (Altbölüm 7.7 ve 7.8)

Genel Tepkime

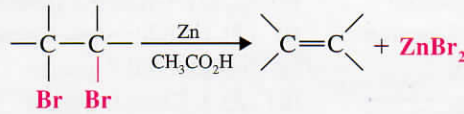


Özel Örnekler



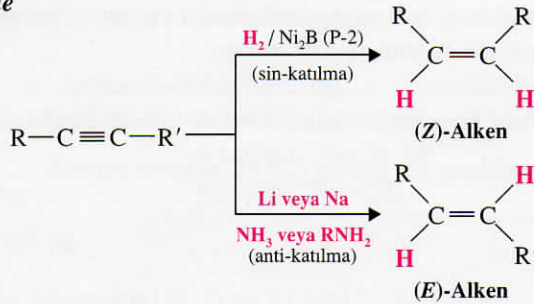
3. komşu-Dibromürlerden Brom Çıkarılması (Altbölüm 7.9)

Genel Tepkime



4. Alkinlerin Hidrojenlenmesi (Altbölüm 7.15)

Genel Tepkime



Alken sentezleri için olan diğer bir çok yöntemi daha sonraki bölümlerde göreceğiz.

Anahtar Terimler ve Kavramlar

(E)-(Z)Sistemi

Alkenlerin bağıl kararlılıkları

Hidrojen halojenür çıkarılması

Zaitsev Kuralı

Sin ve anti periplanar

Hofmann Kuralı

Su çıkarılması

Altbölüm 7.2

Altbölüm 7.3C

Altbölüm 7.6

Altbölümler 7.6A,B, 7.8

Altbölüm 7.6C

Altbölüm 7.7

Altbölüm 7.7

| | |
|---|------------------------------|
| 1,2-Kaymaları ve moleküler çevrilmeler | Alt bölüm 7.8 |
| Hidrür, metanür ve alkanür çevrilmeleri | Alt bölüm 7.8 |
| komşu-Dihalojenürler | Alt bölüm 7.9 |
| ikiz-Dihalojenürler | Alt bölüm 7.9 |
| Brom çıkartılması | Alt bölüm 7.9 |
| Sin ve anti katılmalar | Alt bölüm 7.14A |
| Hidrojenleme | Alt bölümler 7.3A, 7.13–7.15 |
| Doymuş ve doymamış bileşikler | Alt bölüm 7.13 |
| Hidrojen eksikliği indeksi | Alt bölüm 7.16 |

EK PROBLEMLER

7.18 Aşağıdaki bileşiklerin adları doğru değildir. Doğru adı veriniz ve nedenini açıklayınız.

- | | |
|----------------------------|----------------------------------|
| (a) <i>trans</i> -2-penten | (d) 4-Metilsiklobüten |
| (b) 1,1-Dimetilen | (e) (<i>Z</i>)-3-Kloro-2-büten |
| (c) 2-Metilsikloheksen | (f) 5,6-Diklorosikloheksen |

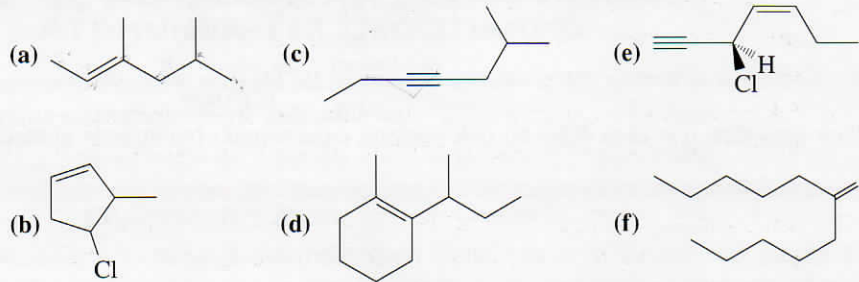
7.19 Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız:

- | | |
|---------------------------|---|
| (a) 3-Metilsiklobüten | (g) (<i>Z</i> ,4 <i>R</i>)-4-Metil-2-heksen |
| (b) 1-Metilsiklopenten | (h) (<i>E</i> ,4 <i>S</i>)-4-Kloro-2-penten |
| (c) 2,3-Dimetil-2-penten | (i) (<i>Z</i>)-1-Siklopropil-1-penten |
| (d) (<i>Z</i>)-3-Heksen | (j) 5-Siklobütil-1-penten |
| (e) (<i>E</i>)-2-Penten | (k) (<i>R</i>)-4-Kloro-2-pentin |
| (f) 3,3,3-Tribromopropen | (l) (<i>E</i>)-4-Metil-4-heksen-1-in |

7.20 Aşağıdaki bileşiklerin üç boyutlu formüllerini yazınız ve bu izomerleri (*R*–*S*) ve (*E*)–(*Z*) adlandırma sistemiyle adlandırınız.

- | | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| (a) 4-Bromo-2-heksen | (c) 2,4-Dikloro-2-penten |
| (b) 3-Kloro-1,4-heksadien | (d) 2-Bromo-4-kloro-2-heksen-5-in |

7.21 Aşağıdaki bileşiklerin her birinin IUPAC adlarını yazınız.



7.22 Aşağıdaki maddelerin her birinden çıkarak propeni sentezleyiniz.

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| (a) Propil klorür | (d) İzopropil alkol |
| (b) İzopropil klorür | (e) 1,2-Dibromopropan |
| (c) Propil alkol | (f) Propin |

7.23 Aşağıdaki her bir bileşikten çıkarak siklopenteni sentezleyiniz.

- | | | |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------|
| (a) Bromosiklopentan, | (b) 1,2-Diklorosiklopentan, | (c) Siklopentanol |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------|

* Yıldızla işaretlenmiş problemler "çözülmesi daha zor olan problemler"dir.

7.24 Etinden başlayarak aşağıdakilerden her birinin sentezini yazınız. Gerekli reaktifleri kullanabilirsiniz ve bu problemin daha önceki kısımlarında hazırlanan bileşiklerin sentezini göstermeniz gerekli değildir.

(a) Propin

(f) 1-Pentin

(k) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CD}$

(b) 1-Bütün

(g) 2-Heksin

(l) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{D})=\text{C}(\text{D})-\text{CH}_3$

(c) 2-Bütün

(h) (Z)-2-Heksen

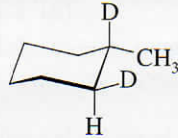
(d) *cis*-2-Büten

(i) (*E*)-2-Heksen

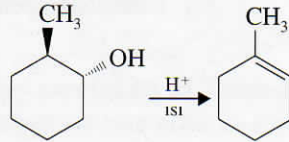
(e) *trans*-2-Büten

(j) 3-Heksin

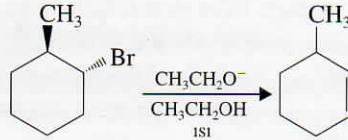
7.25 1-Metilsikloheksenle başlayarak ve herhangi diğer gerekli reaktifleri kullanarak, aşağıdaki döteryum etiketli bileşiğin sentezini tasarlayınız.



7.26 *trans*-2-Metilsikloheksanol'den asit katalizli su çıkartıldığında (bkz. aşağıdaki tepkime), ana ürün 1-metilsikloheksendir:



Ancak, *trans*-1-bromo-2-metilsikloheksandan hidrojen halojenür çıkartıldığında ise ana ürün 3-metilsikloheksendir:



Bu iki tepkimenin değişik ürünler vermesinin nedenini açıklayınız.

7.27 Aşağıdakilerin her birinden feniletin sentezleyiniz.

(a) 1,1-Dibromo-1-feniletan

(c) Feniletin (stiren)

(b) 1,1-Dibromo-2-feniletan

(d) Asetofenon ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$)

7.28 Siklobütanın yanma ısısı 2744 kJ mol^{-1} 'dir. Bu, bütenin izomerleriyle karşılaştırıldığında siklobütanın bağıl kararlılığı hakkında ne anlama gelir (Altbölüm 7.3B)?

7.29 Verilen yanma ısılarını (3375 kJ mol^{-1} , 3369 kJ mol^{-1} , 3365 kJ mol^{-1} , 3361 kJ mol^{-1} , 3355 kJ mol^{-1}) aşağıdaki alkenlerle karşılaştırınız: *cis*-2-Penten, *trans*-2-penten, 2-metil-2-büten, 1-penten, 2-metil-1-büten. Yanma ısıları hangi alkenlere karşılık gelmektedir?

7.30 Çizelgelere bakmasızın, aşağıdaki bileşikleri azalan asitlik derecelerine göre düzenleyiniz.

pentan

1-penten

1-pentin

1-pentanol

7.31 Aşağıdaki alkil halojenürlerin her birinin etanol içerisinde sodyum etoksitle ısıtılması sonucu elde edilen tüm ürünlerin yapı formüllerini yazınız. Birden daha fazla ürün oluştuğunda, hangisinin ana ürün ve hangisinin yan ürün (ürünler) ol-

duğunu gösteriniz. Bu soruyu cevaplarken, bu ürünlerin cis–trans izomerlerini ihmal edebilirsiniz.

- (a) 2-Bromo-3-metilbütan (d) 1-Bromo-1-metilsikloheksan
 (b) 3-Bromo-2,2-dimetilbütan (e) *cis*-1-Bromo-2-etilsikloheksan
 (c) 3-Bromo-3-metilpentan (f) *trans*-1-Bromo-2-etilsikloheksan

7.32 Aşağıdaki alkil halojenürlerin her birinin, *ter*-bütil alkol içinde potasyum *ter*-bütoksitle ısıtılması sonucu elde edilen ürünlerin yapı formüllerini yazınız. Birden daha fazla ürün oluştuğunda, hangisinin ana ürün ve hangisinin yan ürün (ürünler) olduğunu gösteriniz. Bu soruyu cevaplarken, bu ürünlerin cis–trans izomerlerini ihmal edebilirsiniz.

- (a) 2-Bromo-3-metilbütan (d) 4-Bromo-2,2-dimetilpentan
 (b) 4-Bromo-2,2-dimetilbütan (e) 1-Bromo-1-metilsikloheksan
 (c) 3-Bromo-3-metilpentan

7.33 Bir uygun alkil halojenür ve bazla başlayarak, aşağıdaki alkenleri ana (veya tek) ürün olarak oluşturan sentezleri tasarlayınız.

- (a) 1-Penten (d) 4-Metilsikloheksen
 (b) 3-Metil-1-büten (e) 1-Metilsiklopenten
 (c) 2,3-Dimetil-1-büten

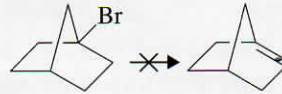
7.34 Aşağıdaki alkolleri asit katalizli su çıkartılması tepkimelerindeki etkinlik sırasına göre düzenleyiniz (Önce en etkin olandan başlayınız).

1-pentanol 2-metil-2-bütanol 3-metil-2-bütanol

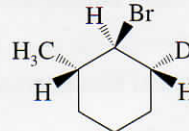
7.35 Aşağıdaki alkollerin her biri asit katalizli su çıkartılması tepkimesine uğratıldığında oluşan ürünleri yazınız. Eğer birden fazla ürün oluşursa, ana ürün olan alkeni gösteriniz (cis–trans izomerisini ihmal ediniz).

- (a) 2-Metil-2-propanol (d) 2,2-Dimetil-1-propanol
 (b) 3-Metil-2-bütanol (e) 1,4-Dimetilsikloheksanol
 (c) 3-Metil-3-pentanol

7.36 1-Bromobisiklo[2,2,1]heptan, bazla ısıtıldığında ayrılma tepkimesine (aşağıda) uğramaz. Tepkimeyi engelleyen olumsuzluğu açıklayınız. (Molekül modelleri kullanmanızın yardımı olabilir.)



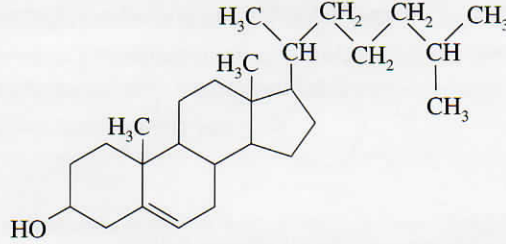
7.37 Aşağıda gösterilen döteryum etiketli bileşik, etanol içerisinde sodyum etoksit kullanılarak hidrojen halojenür çıkartılması tepkimesine uğratıldığında, alken ürünü yalnızca 3-metilsikloheksendir. (Ürün, döteryum içermez.) Sonuç için bir açıklama yapınız.



7.38 Aşağıdaki olayların her biri için, mekanizmalarıyla birlikte, açıklamalar yapınız.
 (a) 1-Bütanolün asit katalizli su çıkartılması tepkimesi ana ürün olarak *trans*-2-büten oluşturur.
 (b) 2,2-Dimetilsikloheksanolün asit katalizli su çıkartılması tepkimesi ana ürün olarak 1,2-dimetilsikloheksen oluşturur.

- (c) 3-İyodo-2,2-dimetilbütan, etanol içinde gümüş nitrata etkileştirildiğinde ana ürün olarak 2,3-dimetil-2-büten oluşturur.
- (d) (1S, 2R)-1-Bromo-1,2-difenilpropandan hidrojen halojenür çıkartıldığında yalnızca (E)-1,2-difenilpropen oluşur.

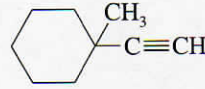
7.39 Kolesterol önemli bir steroittir ve yaklaşık olarak tüm vücut dokularında bulunur. Bu bileşik aynı zamanda safra taşlarının da önemli bileşenidir. Saf olmayan kolesterol, safra taşlarından bir organik çözücüyle özütlenerek elde edilebilir. Bundan dolayı, saf olmayan kolesterolün saflaştırılması için (a) CCl_4 içinde Br_2 ile etkileştirilir, (b) ürün dikkatlice kristallendirilir ve (c) daha sonra etanol içinde metalik çinkoyla etkileştirilir. Bu yöntem, hangi tepkimeleri içermektedir?



Kolesterol

- 7.40** Karyofillen, karanfil çiçeği yağında bulunan bir bileşiktir, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ molekül formülüne sahiptir ve üçlü bağ içermez. Karyofillen, platin katalizörlüğünde aşırı hidrojenle tepkimesi $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ formülüne sahip bileşiği oluşturur. Bir karyofillen molekülünde (a) kaç tane ikili bağ ve (b) kaç tane halka bulunmaktadır?
- 7.41** Skualen, steroitlerin biyosentezinde önemli bir bileşiktir, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ formülüne sahiptir ve üçlü bağ içermez. (a) Skualenin hidrojen eksikliği indeksini bulunuz. (b) Skualen, katalitik hidrojenlemeye uğrayarak, $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ molekül formülüne sahip bir bileşik oluşturur. Bir skualen molekülünde kaç tane ikili bağ vardır? (c) Kaç tane halka vardır?
- 7.42** *cis*-2-Büten ve *trans*-2-bütenin birbirine dönüşümlerini düşününüz. (a) *cis*-2-Büten \rightarrow *trans*-2-büten tepkimesinin ΔH° değeri nedir? (b) $\Delta H^\circ \cong \Delta G^\circ$ olduğunu varsayınız. Bu tepkime için hangi minimum ΔG° değerini beklersiniz? (c) Bu tepkime için bir serbest enerji diyagramı taslağı çizerek, ΔG° ve ΔG^\ddagger 'leri belirtiniz.
- 7.43** E-H bileşikleri için yapılar öneriniz. E bileşiği, C_5H_8 molekül formülüne sahiptir ve optikçe aktiftir. Katalitik hidrojenlemeyle E bileşiği F'yi oluşturmaktadır. F bileşiği, C_5H_{10} molekül formülüne sahip olup optikçe aktif değildir ve ayrı ayrı enantiyomerlerine ayrılamaz. G bileşiği, C_6H_{10} molekül formülüne sahiptir ve optikçe aktiftir. G bileşiği üçlü bağ içermez. Katalitik hidrojenlemeyle G bileşiği H'yi oluşturmaktadır. H bileşiği, C_6H_{14} molekül formülüne sahiptir, optikçe aktiftir ve ayrı ayrı enantiyomerlerine ayrılamaz.
- 7.44** I ve J bileşikleri, C_7H_{14} molekül formülüne sahiptir. I ve J bileşiklerinin her ikisi de optikçe aktiftir ve her ikisi de düzlem polarize ışığı aynı yöne döndürür. Katalitik hidrojenlemeyle I ve J aynı bileşik olan K'yı (C_7H_{16}) oluşturur. K bileşiği optikçe aktiftir. I, J ve K bileşikleri için olası yapıları öneriniz.
- 7.45** L ve M bileşikleri, C_7H_{14} molekül formülüne sahiptir. Optikçe aktif olmayan L ve M bileşikleri yarılamazlar ve birbirlerinin diastereomerleridir. Hem L hem de M'nin katalitik hidrojenlenmesi N bileşiğini oluşturur. N bileşiği optikçe aktif değildir, fakat ayrı ayrı enantiyomerlerine ayrılabilir. L, M ve N için olası yapılar öneriniz.

- 7.46** (a) (1*R*, 2*R*)-1,2-Dibromo-1,2-difeniletan veya (1*S*,2*S*)-1,2-dibromo-1,2-difeniletan enantiyomerlerinin (veya ikisinin rasem karışımının) kısmî dehidrahalojenlenmesi (Z)-1-bromo-1,2-difeniletan verir, oysa (b) (1*R*,2*S*)-1,2-difenilmetandan (mezo bileşiği) kısmî hidrojen halojenür çıkarılmasıyla yalnız (E)-1-bromo-1,2-difeniletan oluşur. (c) (1*R*,2*S*)-1,2-dibromo-1,2-difeniletanın aseton içinde sodyum iyodürle etkileştirilmesi yalnızca (E) 1,2-difeniletan oluşturur. Bu sonuçları açıklayınız.
- *7.47** (a) Bu bölümde gördüğümüz tepkimelerden yararlanarak aşağıdaki alkinin, Problem 7.38 (b)'de elde edilen ürünün 7 üyeli bir homologu olan bileşiğe nasıl dönüştürülebileceğini gösteriniz. (b) Bu iki durumda elde edilen homolog ürünlerin yapıları için 1620–1680 cm⁻¹ bölgelerinde gözlenen soğurmalarına güvenilebilir mi?



- *7.48** A, B ve C Bileşiklerinin yapılarını tahmin ediniz:

A Bileşiği, dallanmamış bir altı karbonlu alkin (C₆) ve aynı zamanda bir birincil alkoldür.

B bileşiği, A bileşiğinden, hidrojen ve nikel borür katalizörü veya çözünen metal indirgemesi yöntemi kullanılarak elde edilir.

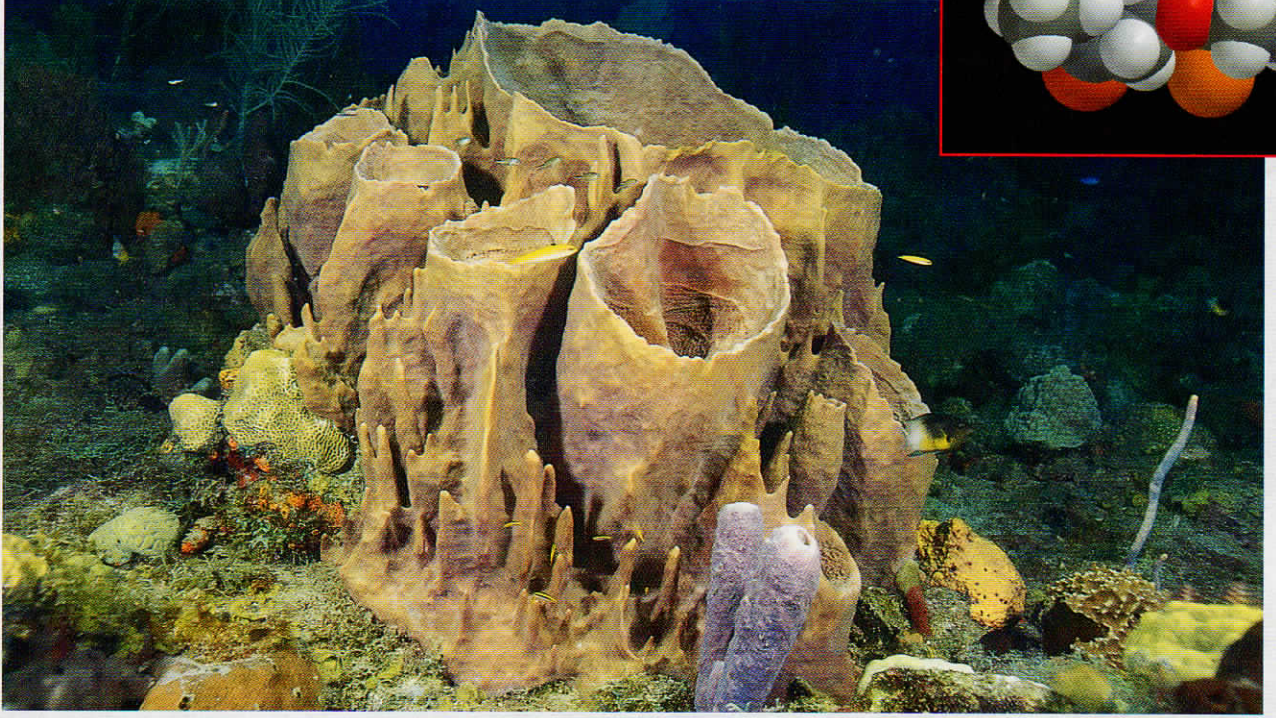
C bileşiği, B bileşiğinin, oda sıcaklığında sulu asitle etkileştirilmesiyle oluşturulur. C bileşiği, 1620–1680 cm⁻¹ veya 3590–3650 cm⁻¹ bölgelerinde infrared soğurması göstermez. Bu bileşiğin, hidrojen eksikliği indeksi birdir ve bir stereomerkeze sahiptir; fakat rasemat olarak oluşur.

- *7.49** Aşağıdaki bileşiklerin hidrojen eksikliği indeksleri kaçtır?



ÖĞRENME GRUBU PROBLEMLERİ

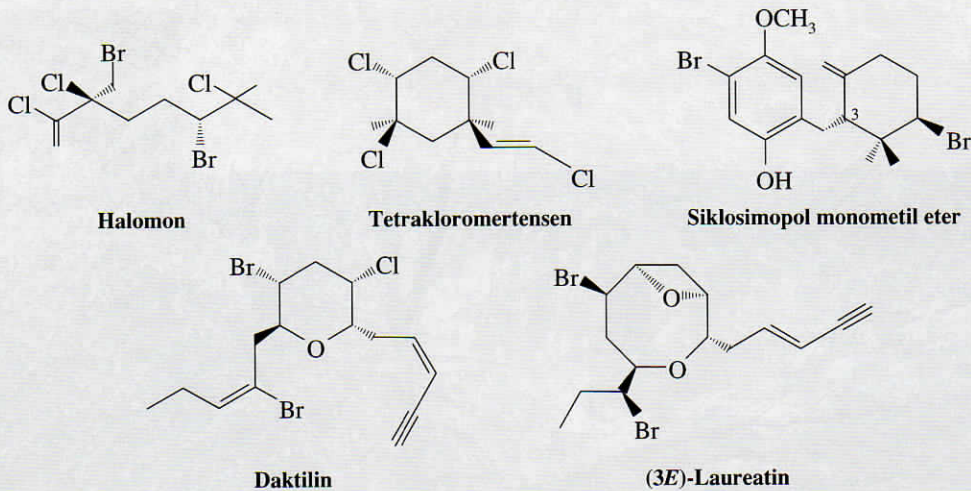
- 2-Kloro-2,3-dimetilbütanın; (a) etanol (EtOH) içinde sodyum etoksit (NaOEt) ile 80°C'daki tepkimesiyle veya (ayrıca bir tepkimede) (b) *ter*-bütanol [HOC(CH₃)₃] içinde 80°C'da potasyum *ter*-butoksit [KOC(CH₃)₃] ile tepkimesiyle elde edilen ürünün (ürünlerin) yapılarını yazınız. Eğer birden fazla ürün oluşursa, hangisinin ana ürün olarak oluşabileceğini belirtiniz. Her bir tepkimede oluşan ana ürün için geçiş hali dahil ayrıntılı bir mekanizma öneriniz.
- Mekanistik tartışmaları kullanarak, (2*S*)-2-bromo-1,2-difenilpropanın, sodyum etoksitle (NaOEt) etanol (EtOH) içinde 80°C'daki tepkimesinde, neden (Z)-1,2-difenilpropenin oluştuğunu (E diastereomerin hiç biri oluşmaz) açıklayınız.
- 1-Metilsikloheksanol %85'lik H₃PO₄ ile 150°C'da tepkime verdiğinde oluşan ürünün (ürünlerin) yapılarını yazınız. Bu tepkime için ayrıntılı bir mekanizma yazınız.
- 1-Siklobütiletanolün (1-hidroksietilsiklobütan) derişik H₂SO₄ ile 120°C'daki tepkimesinde oluşabilecek tüm olası organik ürünlerin yapılarını yazınız. Ürünlerden birinin metilsiklopenten olduğunu varsayarak, bu ürünün oluşum mekanizmasını yazınız. Aynı zamanda, oluşan diğer tüm ürünlerin oluşum mekanizmalarını da gösteriniz.



Alkenler ve Alkinler II: Katılma Tepkimeleri

Deniz: Biyolojik Olarak Aktif Doğal Ürünler Hazinesi

Dünyadaki okyanuslar, çözülmüş halojenür iyonlarının çok büyük bir deposudur. Okyanuslardaki halojenürlerin derişimi yaklaşık olarak, klorür iyonları için $0,5 M$, bromür iyonları için $1 mM$ ve iyodür iyonları için $1 M$ 'dir. Bundan dolayı deniz organizmalarının metabolitlerinin pek çoğunun yapısında halojen atomlarının bulunması belki sürpriz değildir. Bunların arasında ilgi çekici polihalojenlenmiş bileşikler olarak halomon, daktilin (yukarıda gösterilen), tetrakloromertensen, $(3E)$ -laureatin ve $(3R)$ - ve $(3S)$ -siklosimopol vardır (bkz. sayfa 322). Bu metabolitlerdeki halojen atomlarının sayıları merak konusudur. Bu moleküllerin bazıları, onları yapan organizmalar için, yırtıcıları caydırarak veya rakip organizmaların gelişmelerini engelleyerek türünün hayatta kalmasına destek sağlayan savunma mekanizmalarının bir parçasıdır. Doğal deniz ürünlerinin çok büyük olan bu kaynağı, insanlar için yeni tedavi edici maddelerin bir kaynağı olarak her zaman daha büyük potansiyele sahiptir. Örneğin, halomon, belirli tümör hücre tiplerine karşı, klinik öncesinde bir sitotoksik madde olarak değerlendirilirken; daktilin, pentobarbital metabolizmasının bir inhibitörüdür; siklosimopol enantiyomerleriyse, hangi enantiyomerin kullanıldığına bağlı olarak, insan progesteronu alıcısı üzerinde agonistik veya antagonistik etkiler gösterir.

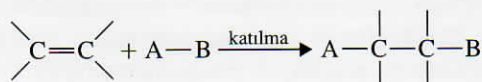


Halojenlenmiş bazı doğal deniz ürünlerinin biyosentezi ilgi çekicidir. Bunların halojenlerinin bazıları deniz suyunda çözünen bir madde olarak bulunduklarında, özellikleri gereği bir Lewis bazı veya nükleofil iken yapıya daha çok *elektrofil* olarak girerler. Fakat, deniz organizmaları, nükleofilik halojenür anyonlarını, metabolitlerine katılacak *elektrofilik* türlere nasıl dönüştürürler? Birçok deniz organizması, nükleofilik iyodür, bromür ve klorür anyonlarını, I^+ , Br^+ ve Cl^+ gibi tepkime veren elektrofilik türlere dönüştüren haloperoksidaz olarak adlandırılan enzimlere sahiptir. Bazı halojenlenmiş doğal ürünler için önerilen biyosentetik şemalarda, bir alken veya alkin molekülündeki π -bağı elektronları, pozitif halojen ara ürünlerine atak yapar ve bu, katılma tepkimesi olarak adlandırılır.

Her ne kadar halojenleri daha önce elektrofilik reaktifler olarak düşünmediyseniz de bu bölümde moleküler halojenlerin alken ve alkinlerle bu yolla tepkime verdiklerini göreceğiz. Ek olarak, bu bölümde bir Öğrenme Grubu Problemi sizden, elektrofilik halojen katılmasıyla bir doğal deniz ürünü olan kumepaloksanın biyosentezi için bir şema önermenizi isteyecektir. Kumepaloksan, Guam kabarcık salyangozu, *Haminoea cymbalum*, tarafından muhtemelen salyangoz için bir savunma mekanizması olarak sentezlenen bir balık antibesin maddesidir. Daha sonraki bölümlerde, brevetoksin B ve ümit verici bir antikanser reaktif olan eleuteropin gibi gerçekten dikkate değer doğal deniz ürünlerinin diğer örneklerini göreceğiz.

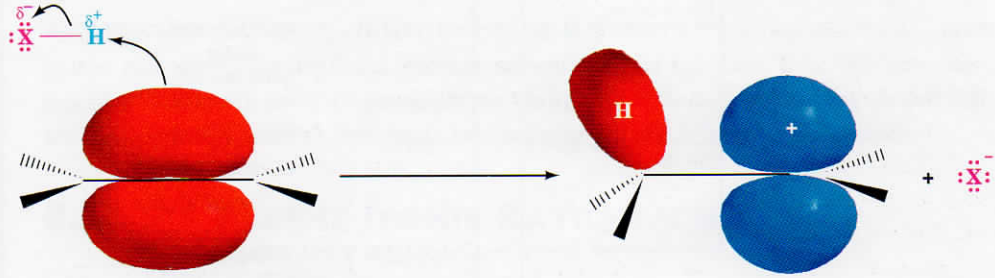
8.1 GİRİŞ: ALKENLERE KATILMALAR

Bir karbon–karbon ikili bağı bulunduran bileşiklerin özel bir tepkimesi, aşağıda genel bir tipi gösterilen **katılma**dır.

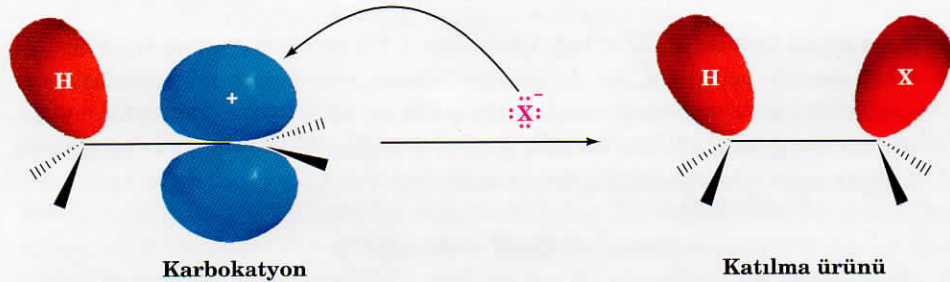


Altbölüm 7.13'te, alkenlere hidrojen katılmasını gördük. Bu bölümde, alkenlerin ikili bağlarına katılmaların diğer örneklerini öğreneceğiz. Hidrojen halojenürlerin, sülfürik asitin, suyun (bir asit katalizör varlığında) ve halojenlerin katılmasıyla başlayacağız.

bağı oluşturur. Bu, boş bir p orbitalinin ve öteki karbon atomu üzerinde pozitif bir yükün oluşumuna yol açar. Toplam sonuç, alken ve HX 'ten bir karbokasyon ve bir halojenür iyonu oluşumudur:

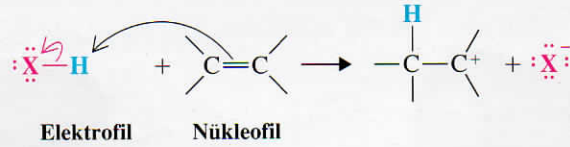


Karbokasyon oldukça etkindir ve halojenür iyonunun bir elektron çiftini alarak bu halojenür iyonu ile birleşir.

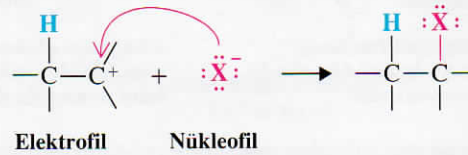


Elektrofillerin Önemli Özellikleri

Elektrofiller Lewis Asitleridir Elektrofiller, bir elektron çifti alan moleküller veya iyonlardır. Nükleofiller ise bir elektron çifti veren moleküller veya iyonlardır (yani, Lewis bazları). Bir elektrofilin herhangi bir tepkimesi de bir nükleofili gerektirir. Bir alkenin protonlanmasında elektrofil bir asit tarafından verilen proton, nükleofilse alkenidir.

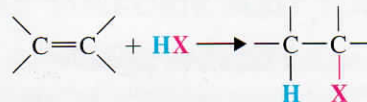


Bundan sonraki basamakta, karbokasyonun bir halojenür iyonu ile tepkimesinde, karbokasyon elektrofil ve halojenür iyonu nükleofildir.



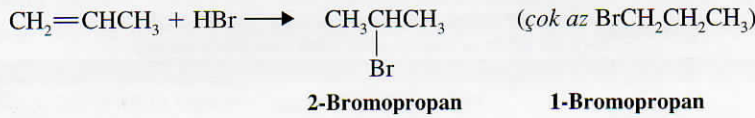
8.2 ALKENLERE HİDROJEN HALOJENÜR KATILMASI: MARKOVNİKOV KURALI

Hidrojen halojenürler (HI , HBr , HCl ve HF) alkenlerdeki ikili bağa katılırlar:

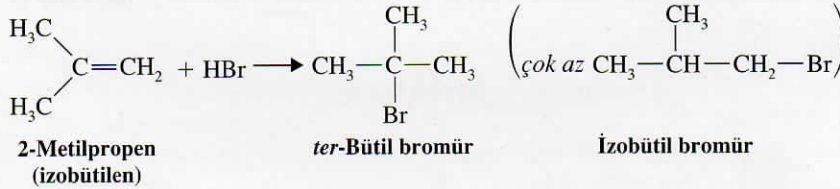


Geçmişte bu tür katılmalar; hidrojen halojenür, asetik asit veya CH_2Cl_2 gibi bir çözücü içerisinde çözülerek ya da gaz halindeki hidrojen halojenür doğrudan alken içerisinden geçirilerek ve alkenin kendisi çözücü olarak kullanılarak gerçekleştirilirdi. HF, piridin içerisinde polihidrojen florür olarak hazırlanır. Hidrojen halojenürlerin etkinlik sırası $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ şeklindedir ve alken çok fazla sübstitüe olmadıkça, HCl çok yavaş tepkime verir ki bu tepkime sentez yöntemi olarak yararlı bir tepkime değildir. HBr katılması kolaylıkla meydana gelir, fakat Altbölüm 10.9'da öğreneceğimiz gibi, önlemler alınmadıkça tepkime bir başka yol izleyebilir. Bununla birlikte, araştırmacıların son zamanlarda elde ettiği verilere göre, CH_2Cl_2 içerisindeki alken ve HCl ya da HBr karışımına silika jel veya alümina ilave edilmesi katılmanın hızını çarpıcı bir şekilde artırır ve bu tepkimeyi kolay gerçekleştiren bir tepkime haline getirir.*

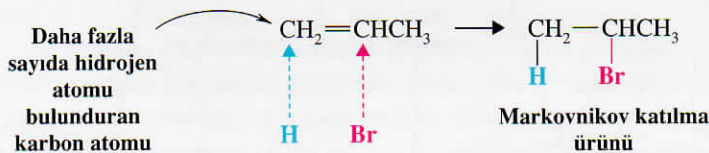
Simetrik olmayan bir alkene HX katılması büyük bir olasılıkla iki yoldan meydana gelebilir. Bununla birlikte uygulamada bir ürünün oluşumu genellikle ağır basar. Örneğin, propene HBr katılması, büyük bir olasılıkla ya 1-bromopropan ya da 2-bromopropan oluşturur. Bununla birlikte ana ürün 2-bromopropan'dır.



2-Metilpropen, HBr ile tepkimeye girdiğinde ana ürün izobütil bromür değil, *ter*-bütil bromürdür.



Buna benzer bir çok örneğin göz önüne alınması, Rus Kimyacı Vladimir Markovnikov'un 1870'de, bugün **Markovnikov Kuralı** olarak bilinen kuralı açıkça ifade etmesine yol açmıştır. Bu kuralı ifade etmenin bir yolu da; **bir alkene HX katılmasında, hidrojen atomunun ikili bağlı karbon atomlarından en fazla hidrojen atomu bulunduran karbona katılacağını** söylemektir.† Propene HBr katılması buna bir örnektir.



Markovnikov kuralına uyan tepkimeler, *markovnikov katılmaları* olarak tanımlanırlar.

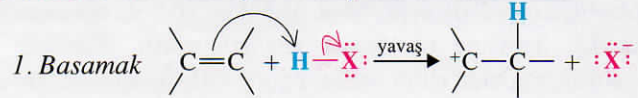
* Bkz. Kropp P. J.; Daus K.A.; Crawford, S. D.; Tubergen M. W.; Kepler K. D.; Craig S. L.; Wilson V. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7433–7434.

†Markovnikov, orjinal yayınında bu kuralı, halojen atomunun bağlanması yönünden tanımladı ve asimetric bir alkenin bir hidrojen halojenürle birleşmesinde halojenür iyonunun daha az hidrojen atomuna sahip karbon atomuna katılacağını belirtti.

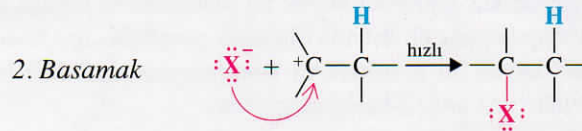
Bir hidrojen halojenürün bir alkene katılmasının mekanizması aşağıda gösterilen iki basamağı içerir:

Tepkime için Bir Mekanizma

Bir Alkene Bir Hidrojen Halojenürün Katılması



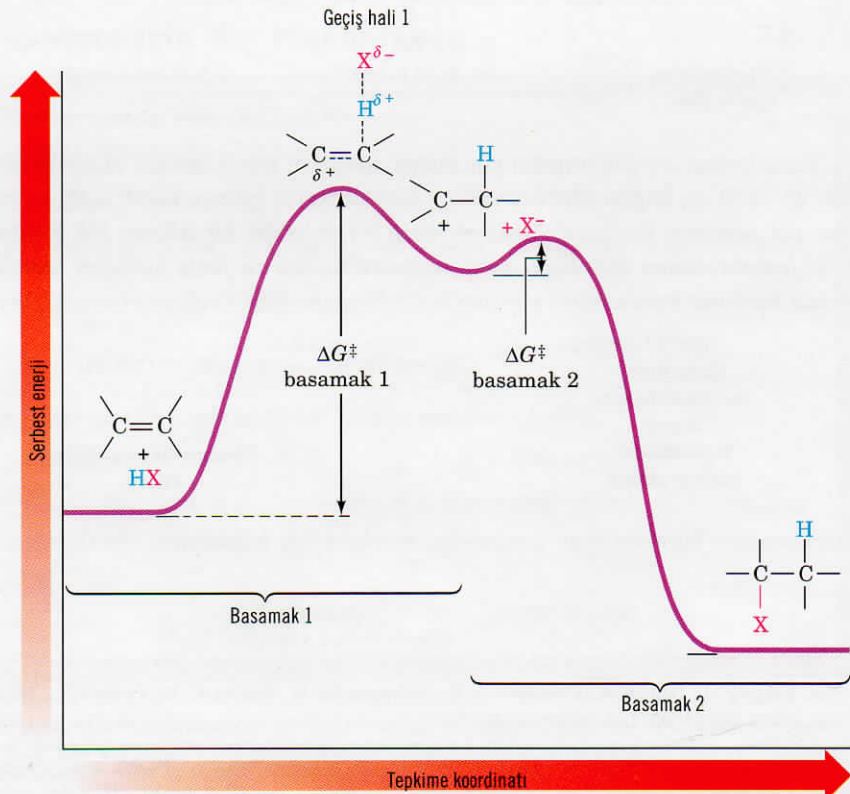
Alkenin π elektronları, HX'in protonu ile bir bağ yaparak bir karbokatyon ve bir de halojenür iyonu oluşturur.



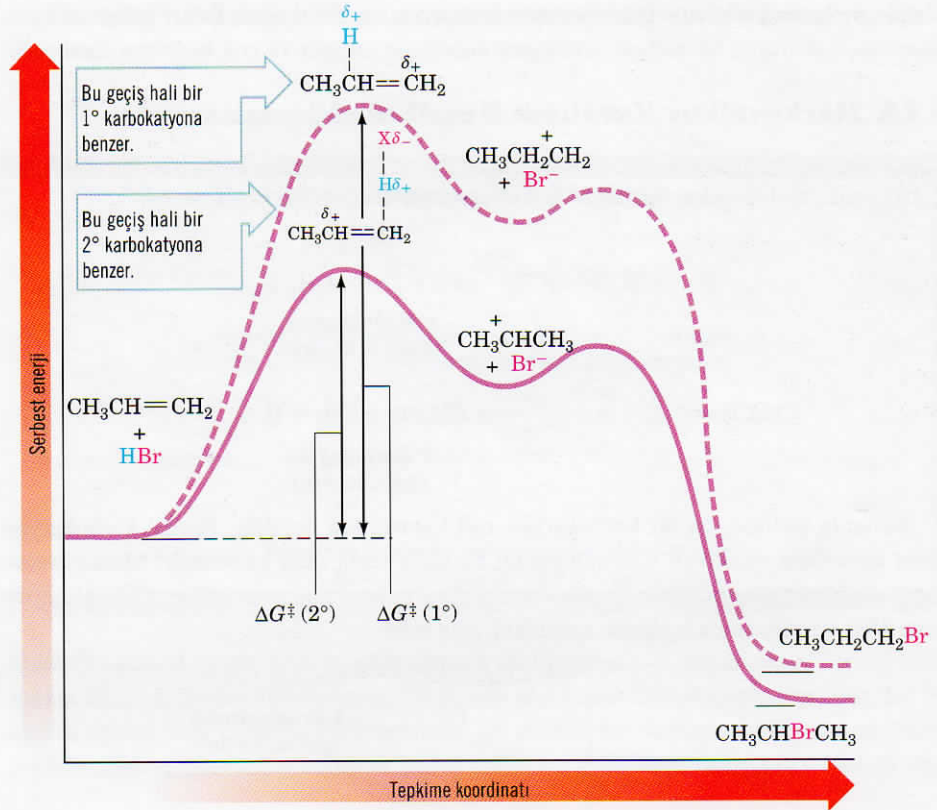
Halojenür iyonu, karbokatyona bir elektron çifti vererek etkir ve sonuçta bir alkil halojenür oluşur.

Önemli basamak —hız belirleyen basamak olduğundan— 1. basamaktır. Birinci basamakta alken, hidrojen halojenürden bir proton alır ve bir karbokatyon oluşturur. Bu basamak (Şekil 8.1) oldukça endotermiktir ve yüksek bir serbest aktifleşme enerjisine sahiptir. Sonuç olarak, bu basamak yavaş meydana gelir. Basamak 2’de, oldukça etkin

Şekil 8.1 HX'in bir alkene katılmasının serbest enerji diyagramı. 1. Basamağın serbest aktifleşme enerjisi 2. basamak için olandan çok daha büyüktür.



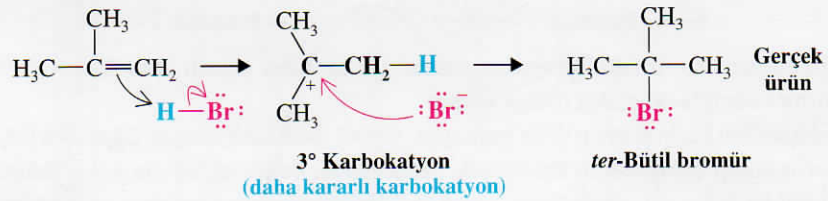
Şekil 8.2 Propene HBr katılmasının serbest enerji diyagramları. $\Delta G^\ddagger_{(2)}$, $\Delta G^\ddagger_{(1)}$ 'den daha düşüktür.



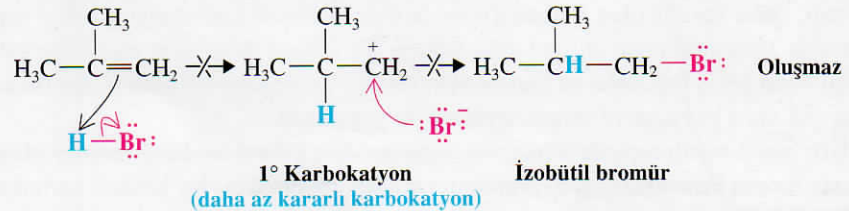
Tepkime için Bir Mekanizma

2-Metilpropene HBr Katılması

Aşağıdaki tepkime meydana gelir:



Aşağıdaki tepkime ise belirli bir şekilde meydana gelmez.

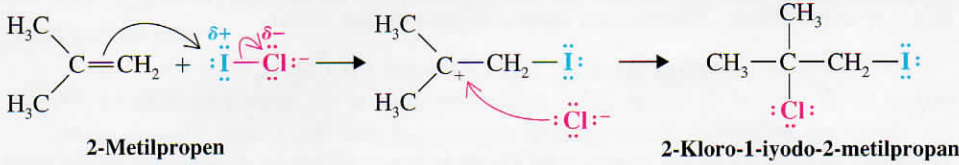


Bir alkene HX katılmasında karbokasyonlar oluştuğundan, başlangıçta oluşan karbokasyonlar, daha kararlı bir karbokatyona dönüşebileceğinde sürekli olarak çevrilme-ye uğralar (bkz. Problem 8.3).

8.2B Markovnikov Kuralının Modern Açıklaması

Henüz görmüş olduğumuz alkenlere hidrojen halojenürlerin iyonik katılmasının mekanizmasının anlaşılmasıyla, şimdi, aşağıdaki **Markovnikov Kuralı**'nın modern açıklamasını verecek durumdayız. *Bir ikili bağa asimetrik bir reaktifin iyonik katılmasında, katılan reaktifin pozitif kısmı, bir ara ürün olarak daha kararlı karbokatyonu verecek şekilde ikili bağın bir karbon atomuna bağlanır.* Çünkü bu, ilk (katılan reaktifin negatif kısmının katılmasından önce) meydana gelen ve tepkimenin tüm yönelimini belirleyen basamaktır.

Markovnikov kuralının bu açıklamasının, ICl gibi bir reaktifin katılmasının sonucunu önceden kestirebilmemize imkan sağlayacağına dikkat ediniz. Klorun daha fazla olan elektronegatifliğinden dolayı, bu molekülün pozitif kısmı iyottur. 2-Metilpropene ICl katılması, aşağıdaki yolla meydana gelir ve 2-kloro-1-iyodo-2-metilpropan verir.



Markovnikov Kuralı

Propene, IBr'nin iyonik katılmasından elde edilebilecek ürünün yapısını ve adını **Problem 8.1** yazınız.

(a) 2-Metil-1-bütene HBr katılmasının, (b) 2-Metil-2-bütene ICl katılmasının ve (c) 1-metilsiklopentene HI katılmasının mekanizmasını tasarlayınız. **Problem 8.2**

Aşağıdaki tepkimeler için mekanizmalı açıklamalar yapınız: (a) 3-Metil-1-bütene hidrojen klorür katılması iki ürün oluşturur: 2-kloro-3-metilbütan ve 2-kloro-2-metilbütan, (b) 3,3-Dimetil-1-bütene hidrojen klorür katılması iki ürün verir: 3-kloro-2,2-dimetilbütan ve 2-kloro-2,3-dimetilbütan. (Bu tepkimelerin her ikisinin de ilerleyişinin açıklamaları F. Whitmore tarafından yapılmıştır (bkz. Altbölüm 7.7A). **Problem 8.3**

8.2C Yer seçimli Tepkimeler

Kimyacılar, alkenlere hidrojen halojenürlerin Markovnikov katılmalarına benzer tepkimeleri **yer seçimli** (İng: regioselective) olarak tanımlarlar. *Regio*, yön anlamına gelen Latince kelime *regionem*'den gelmektedir. *İki veya daha fazla yapı izomeri verme olasılığı olan fakat gerçekte yalnızca birini (veya daha baskın olarak birini) verebilen tepkimeler yer seçimli tepkimeler olarak adlandırılırlar.* Örneğin, propen gibi asimetrik bir alkene HX katılması, muhtemelen iki yapı izomeri oluşturabilir. Bununla birlikte, görmüş olduğumuz gibi bu tepkime yalnızca bir ürün verir ve bu nedenle yer seçimli olarak tanımlanır.

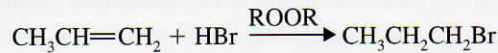


Yer seçimlilik

8.2D Markovnikov Kuralına Bir İstisna

Altbölüm 10.9'da Markovnikov kuralının bir istisnasını göreceğiz. Bu istisna, *katılma peroksitler* (yani, genel formülü ROOR olan bileşikler) *varlığında gerçekleştirildiğinde*, alkenlere HBr katılmasıyla ilgilidir. Alkenler peroksit varlığında HBr ile etkileşirildiklerinde, tepkime, hidrojen atomunun daha az hidrojen atomuna sahip karbon

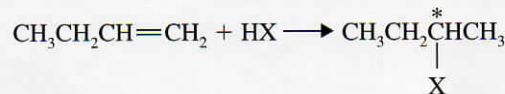
atomuna katıldığı anlamına gelen anti-Markovnikov katılması şeklinde meydana gelir. Örneğin, propene katılma aşağıdaki gibi meydana gelir.



Altbölüm 10.9'da göreceğimiz gibi, bu katılma, Altbölüm 8.2'nin başlangıcında verilen iyonik mekanizmayla değil, *bir radikal mekanizmasıyla* meydana gelir. Bu anti-Markovnikov katılması, *yalnızca peroksitlerin varlığında HBr kullanıldığında* oluşur; HF, HCl ve HI ile ise peroksit varlığında bile belirgin bir tepkime meydana gelmez.

8.3 BİR ALKENE İYONİK KATILMANIN STEREOKİMYASI

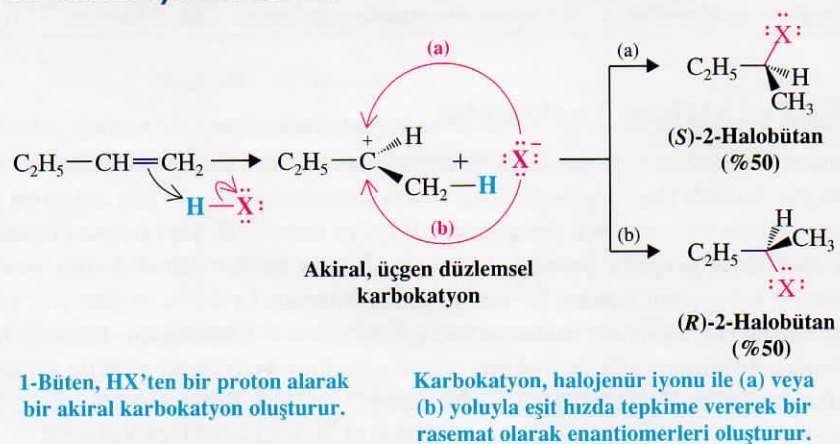
1-Bütene HX'in aşağıdaki katılmasını göz önüne alınız ve tepkimenin, bir stereomerkez içeren bir ürünü, 2-halobütanı oluşturduğuna dikkat ediniz.



Ürün, bu nedenle bir enantiyomer çifti olarak bulunur. Şimdi bu enantiyomerlerin nasıl oluştuğu sorusu ortaya çıkar. Bir enantiyomer diğerinden daha fazla oranda oluşur mu? Bu soruya cevap, *hayırdır*; katılmanın birinci basamağında oluşan karbokatyon (aşağıdaki şemaya bakınız) üçgen düzlemseldir ve *akiraldır* (bir modeli, onun bir simetri düzlemine sahip olduğunu size gösterecektir). İkinci basamakta, halojenür iyonu bu akiral karbokatyonla tepkimeye girdiğinde, *tepkime her iki yüzeyde de eşit olarak yürür*. İki enantiyomer oluşturan tepkimeler aynı hızda meydana gelirler ve bu nedenle enantiyomerler *bir rasemik yapı olarak* eşit miktarlarda oluşurlar.

Tepkimenin Stereokimyası

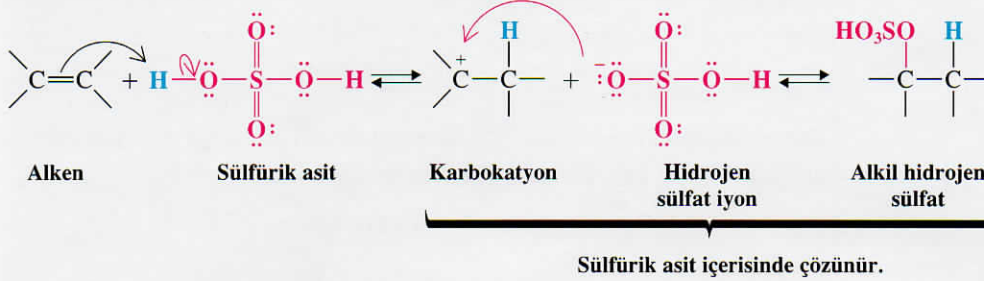
Bir Alkene İyonik Katılma



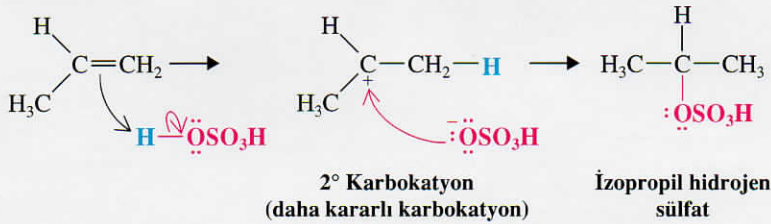
8.4 ALKENLERE SÜLFÜRİK ASİT KATILMASI

Alkenler, **soğuk** derişik sülfürik asitle etkileştirildiklerinde, katılma şeklinde tepkime vererek alkil hidrojen sülfatları oluşturdıklarından *çözünürler*. Bu mekanizma, HX ka-

tılması için olana benzer. Tepkimenin birinci basamağında, alkenin sülfürik asitten bir proton almasıyla bir karbokatyon oluşur; ikinci basamaktaysa karbokatyon, bir alkil hidrojen sülfat oluşturmak üzere bir hidrojen sülfat iyonu ile tepkimeye girer.



Sülfürik asit katılması da yer seçimlidir ve Markovnikov kuralını takip eder. Örneğin, propen, propil hidrojen sülfattan daha çok izopropil hidrojen sülfat oluşturmak üzere tepkimeye girer.



8.4A Alkil Hidrojen Sülfatlardan Alkollerin Eldesi

Alkil hidrojen sülfatlar, suyla ısıtılarak kolaylıkla alkollere hidroliz edilebilirler. Bir alkene sülfürik asit katılmasının ve ardından da hidrolizinin toplam sonucu H ve OH'nin Markovnikov katılmasıdır.

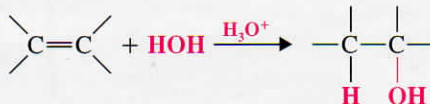


Etanolün bir endüstriyel sentezinde, eten önce %95'lik sülfürik asit içerisinde çözülür. İkinci basamakta su ilave edilir ve karışım ısıtılır. Meydana gelen tepkimeleri açıklayınız.

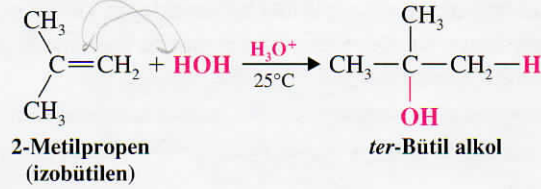
Problem 8.4

8.5 ALKENLERE SU KATILMASI: ASİT KATALİZLİ HİDRASYON

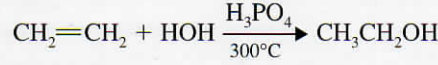
Bir alkenin ikili bağına asit-katalizli su katılması (bir alkenin hidrasyonu), büyük ölçekli endüstriyel süreçlerde çok yararlı olan küçük molekül kütleli alkollerin hazırlanması için bir yöntemdir. Alkenlerin hidrasyonunu katalizlemek için kullanılan en yaygın asitler, sülfürik asit ve fosforik asitin seyreltik çözeltilileridir. Bu tepkimeler de çoğunlukla yer seçimlidir ve bir ikili bağa su katılması Markovnikov kuralını izler. Tepkime genelde aşağıdaki şekilde yürür:



Buna bir örnek, 2-metilpropene su katılmasıdır.



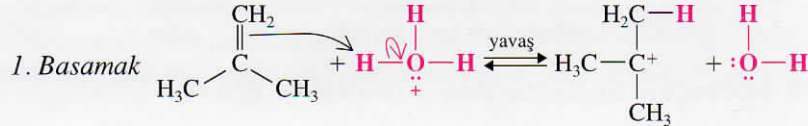
Bu tepkimeler Markovnikov kuralını izlediklerinden, alkenlerin asit katalizli hidrasyonları, etenin hidrolizinin özel durumu hariç, birincil alkolleri vermez.



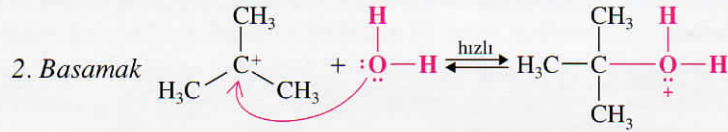
Bir alkenin hidrasyonu için olan mekanizma, basitçe, bir alkolün dehidrasyonu için olan mekanizmanın tersidir. Bunu 2-metilpropenin **hidrasyonu** için olan mekanizmayı vererek ve Altbölüm 7.7A'da verilen *ter*-bütıl alkolün dehidrasyonunun mekanizmasıyla karşılaştırarak gösterebiliriz.

Tepkime için Bir Mekanizma

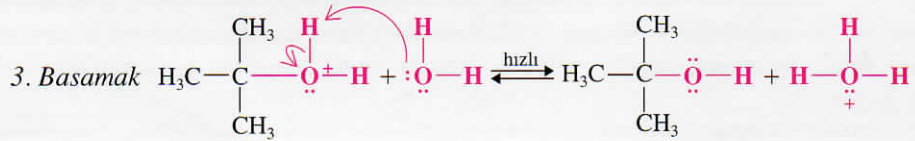
Bir Alkenin Asit-Katalizli Hidrasyonu



Alken, bir proton alarak daha kararlı 3° karbokatyon oluşturur.

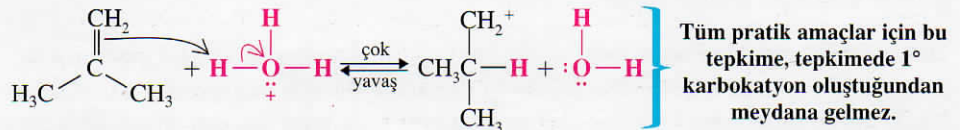


Bu karbokatyon, bir mol su ile tepkimeye girerek bir protonlanmış alkol oluşturur.



Bir protonun, bir su molekülüne aktarılmasıyla ürün oluşur.

Hidrasyon mekanizmasında hız belirleyen basamak karbokatyon oluşumunu içeren 1. basamaktır. Bu, ayrıca, bir ikili bağa suyun Markovnikov katılmasının nedenini açıklayan basamaktır. Bu tepkimede *ter*-bütıl alkol oluşur, çünkü, 1. basamak çok daha az kararlı olan izobütıl kayonundan daha çok, daha kararlı olan *ter*-bütıl katyonunun oluşumuna yol açar.

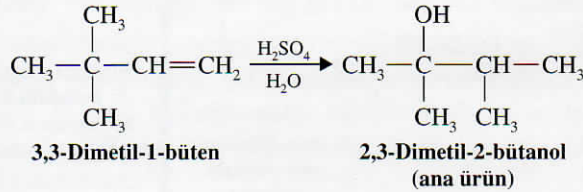


Alkenlere su katılması veya alkollerden su çıkarılması yoluyla yürüyen tepkimeler, son ürünün dengenin konumuyla kontrol edildiği tepkimelerdir. Bu yüzden, bir *alkolün dehidrasyonunda* su derişiminin düşük olması için bir derişik asidin kullanılması en iyi yoldur. (Su oluşur oluşmaz uzaklaştırılabilir ve bu durum, yüksek sıcaklık kullanılmasına yardımcı olur.) Bir *alkenin hidrasyonundaysa*, su derişiminin yüksek olması için seyreltik asit kullanılması en iyi yoldur. (Bu durum da düşük sıcaklık kullanılmasına genellikle yardımcı olur.)

(a) Sikloheksanol elde etmek için yapılan sikloheksenin asit-katalizli hidrasyonundaki bütün basamakları gösteriniz ve iyi bir ürün verimi almak için kullanacağınız genel koşulları belirtiniz. (b) Tersi olan tepkimeyi, sikloheksen eldesi için sikloheksanolün dehidrasyonunu gerçekleştirmek için kullanacağınız genel koşulları belirtiniz. (c) 1-Metilsikloheksene asit-katalizli su katılmasından hangi ürünü elde etmeyi umarsınız? Cevabınızı açıklayınız.

◀ Problem 8.5

Alkenlere su katılmasıyla ilgili bir karışık durum, **çevrilmelerin** meydana gelmesidir. Çünkü, tepkime birinci basamakta bir karbokasyonun oluşumunu gerektirir ve başlangıçta oluşan karbokasyon daha kararlı olanını vermek üzere, eğer böyle bir çevrilme mümkünse, her zaman çevrilmeye uğrar. Buna bir örnek, 3,3-dimetil-1-bütene su katıldığında 2,3-dimetil-2-bütanolün oluşmasıdır:



3,3-Dimetil-1-bütenin asit katalizli hidrasyonunda 2,3-dimetil-2-bütanolün nasıl oluştuğunu gösteren bir mekanizmadaki tüm basamakları açıklayınız.

◀ Problem 8.6

Aşağıdaki alkenlerin asit katalizli hidrasyonunda aşağıdaki etkinlik sırası gözlenir.



Bu etkinlik sırasını açıklayınız.

◀ Problem 8.7

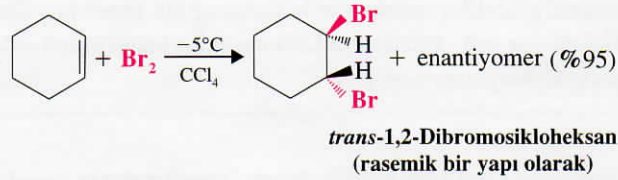
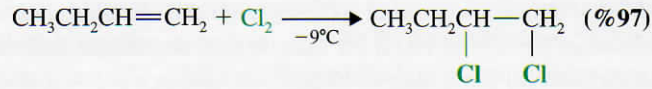
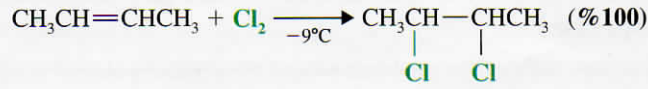
2-Metilpropen (izobütilen), kuvvetli bir asit içeren metanol içerisinde çözündüğünde *ter*-bütül metil eter, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_3$, oluşturan bir tepkime meydana gelir. Bunu açıklayan bir mekanizma yazınız.

◀ Problem 8.8

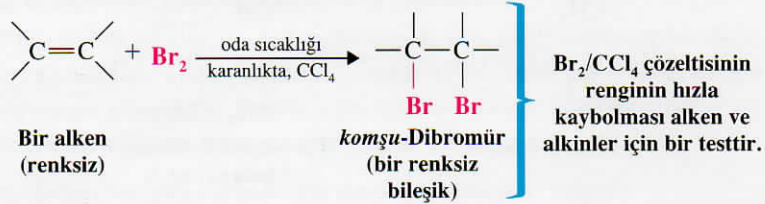
Karbokasyon çevrilmelerinin meydana gelişi, alkollerin hazırlanmasında bir laboratuvar yöntemi olarak alkenlere su katılmasının yararlılığını sınırlandırır. Bölüm 11'de çok yararlı iki laboratuvar sentezini öğreneceğiz. Bunlardan **oksiciva katılması-civa ayrılması** olarak adlandırılan, *çevrilmeler olmaksızın*, (H) ve (OH)'nin Markovnikov katılmasını sağlar. **Hidroborasyon-yükseltgeme** olarak adlandırılan diğeryse (H) ve (OH)'nin *anti*-Markovnikov ve *sin* katılmasına imkan sağlar.

8.6 ALKENLERE BROM VE KLOR KATILMASI

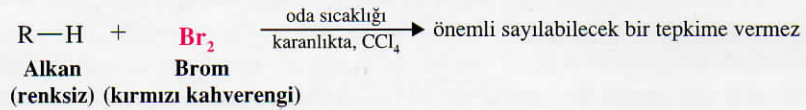
Alkenler, klor ve bromla, nükleofilik özellik göstermeyen çözücüler içerisinde hızla tepkime vererek komşu dihalojenürler oluştururlar. Aşağıdakiler, bu tepkimenin özel örnekleridir.



Bu tepkimede brom kullanıldığında, tepkime karbon-karbon çoklu bağlarının varlığını test etmek için işe yarar. Bir alkene (veya alkine, bkz. Altbölüm 8.12) brom ilave ettiğimizde, alken (veya alkin) ortamda aşırı miktarda bulunduğu sürece bromun kırmızı-kahve rengi hemen kaybolur.



Bu davranış, **alkanlar**ınkiyle belirgin bir zıtlık gösterir. Alkanlar, oda sıcaklığında ve ışıksız bir ortamda brom veya klorla önemli sayılabilecek bir tepkime vermezler. Bununla birlikte alkanlar, bu koşullarda tepkime verdiklerinde, tepkime katılmadan daha çok yer değiştirmeye olur ve Bölüm 10'da tartışacağımız radikalleri içeren bir mekanizmayla gerçekleşir.



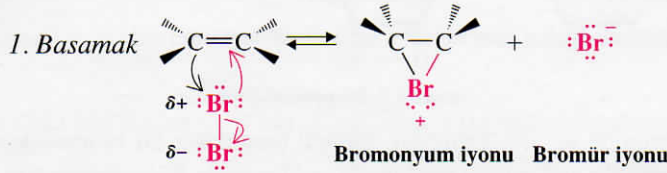
8.6A Halojen Katılmasının mekanizması

Halojen katılması için önerilmiş bir mekanizma, **bir iyonik mekanizmadır**.* Birinci basamakta, alkenin π bağının elektronları halojen atomuna aşağıdaki yolla atak yapar:

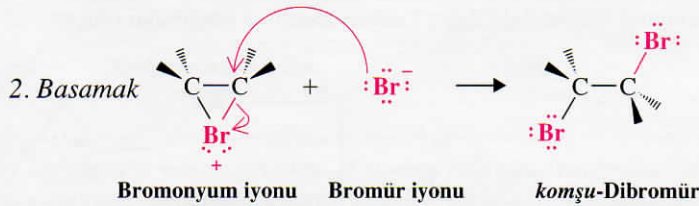
* Alkenler ve klor arasındaki bazı tepkimelerin, oksijen yokluğunda bir radikal mekanizmasıyla yürüdüğüne ilişkin deliller vardır. Bununla birlikte, bu mekanizmayı şimdilik burada tartışmayacağız.

Tepkime için Bir Mekanizma

Bir Alkene Brom Katılması



Bir brom molekülü alkene yaklaştığında polarlaşır. Polarlanmış brom molekülü, alkene pozitif bir brom atomu (değerlik kabuğundaki altı elektronu ile) aktarır ve tepkime bir bromonyum iyonu oluşumu ile sonuçlanır.



Bir bromür iyonu, iyonun bir karbon atomuna (veya ötekine) arka taraftan bir S_N2 tepkimesiyle atak yaparak halkanın açılmasına neden olur ve bir komşu-dibromür oluşur.

Alkenin π elektronları brom molekülüne yaklaştığında, brom–brom bağının elektronları, yaklaşan alkenden daha uzakta bulunan brom atomuna doğru itilir. Sonuç olarak, brom molekülü *polarlaşır* (kutuplaşır). Daha uzakta bulunan brom üzerinde bir kısmî negatif yük oluşurken, daha yakın brom kısmî pozitif hale gelir. Polarlaşma brom–brom bağını zayıflatarak *heterolitik olarak kırılmasına* neden olur. Bir bromür iyonu ayrılır ve bir *bromonyum iyonu* oluşur. Bromonyum iyonundaki pozitif yüklü brom atomu *iki elektron çiftiyle* iki karbon atomuna bağlanır: bir çifti, alkenin π bağından ve diğer çiftiyse brom atomundan (ortaklaşmamış elektron çiftlerinin bir tanesi). Bu yolla, bromonyum iyonunun tüm atomları sekiz elektrondur (brom atomu hâlâ pozitif bir formal yüke sahip olmasına rağmen).

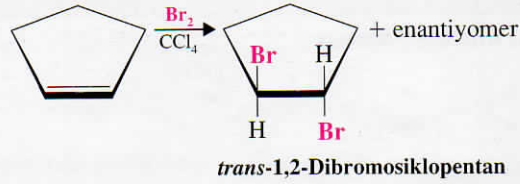
İkinci basamakta, birinci basamakta oluşturulan bromür iyonlarından biri bromonyum iyonunun karbon atomlarından birine arka taraftan atak yapar. Nükleofilik atak, üç üyeli halkanın açılmasıyla bir *komşu-dibromür*ün oluşumuyla sonuçlanır.

Bu halka açılması (ilerideki şemaya bakınız) bir S_N2 tepkimesidir. Bromonyum iyonunun pozitif brom atomu ayrılan bir grup olarak davranırken, nükleofil olarak hareket eden bromür iyonu bir elektron çiftini kullanarak bromonyum iyonunun bir karbon atomuyla bağ oluşturur.

8.7 ALKENLERE HALOJEN KATILMASININ STEREOKİMYASI

Siklopentene brom katılması, brom katılmalarında bromonyum iyonu ara ürünü için ek kanıtlar sağlar. Siklopenten, karbon tetraklorür içerisinde bromla tepkime verdiğinde,

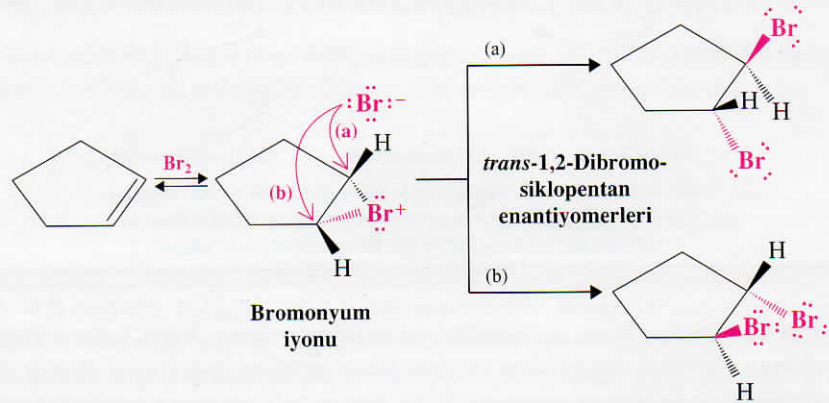
anti katılma meydana gelir ve tepkimenin ürünleri, *trans*-1,2-dibromosiklopentan enantiyomerleridir (rasemat olarak).



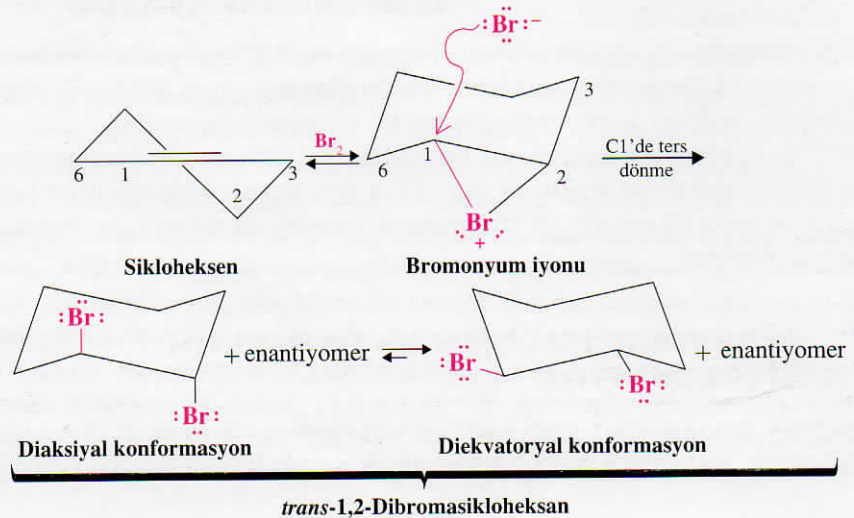
Siklopentene bromun bu anti katılması, birincil basamakta bir bromonyum iyonunun oluşumunu içeren bir mekanizma yardımıyla açıklanabilir. İkinci basamakta, bir bromür iyonu halkanın karbon atomlarından birine bromonyum iyonunun zıt tarafından atak yapar. Bu tepkime bir S_N2 tepkimesidir. Bromür iyonunun nükleofilik saldırısı, **atağa uğrayan karbon atomunun konfigürasyonunun tersine dönmesine** neden olur (Altbölüm 6.9). Halkanın bir karbon atomundaki bu konfigürasyon değişikliği bir *trans*-1,2-dibromosiklopentan enantiyomerinin oluşumuna yol açar. Diğer enantiyomer, bromür iyonunun bromonyum iyonundaki diğer karbon atomuna atağından oluşur.



Bu tepkimenin molekül modelleriyle birlikte incelenmesi, stereokimyasal sonucun açıklanmasına yardım eder.



Sikloheksen brom katılmasına uğradığında ürün *trans*-1,2-dibromosikloheksen enantiyomerinin bir rasematıdır (Altbölüm 8.6). Bu durumda da, anti katılma, bir bromonyum iyonu ara ürününün oluşumu ve ardından bir bromür iyonunun S_N2 atağından kaynaklanır. Burada gösterilen tepkime, bir enantiyomerin oluşumunu açıklar. (Bromür iyonu bromonyum iyonunun diğer karbon atomuna saldırdığında veya bromonyum iyonu halkanın diğer tarafından oluştuğunda diğer enantiyomer meydana gelir.)



Tepkimenin ilk ürününün *diaksiyal konformer* olduğuna dikkat ediniz. Bu, hızlı bir şekilde diekvatoryal şekle döndürür ve dengeye ulaşıldığında diekvatoryal yapı baskın duruma gelir. Sikloheksan türevlerinin ayrılma tepkimelerinde gerekli konformasyonun diaksiyal olanı olduğunu daha önce görmüştük (Altbölüm 7.6C). Burada, sikloheksan katılmaya uğradığında (ayrılmanın tersi) ilk ürünün yine diaksiyal olduğunu görüyoruz.

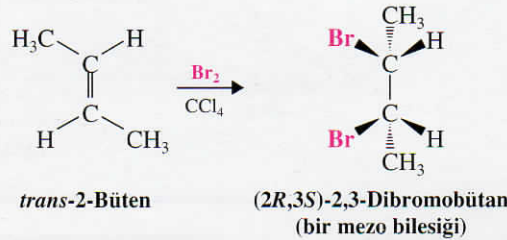
8.7A Stereoözümlü tepkimeler

Bir alkene bir halojenin anti katılması bize, **stereoözümlü tepkime** olarak adlandırılan bir tepkime örneği sağlar.

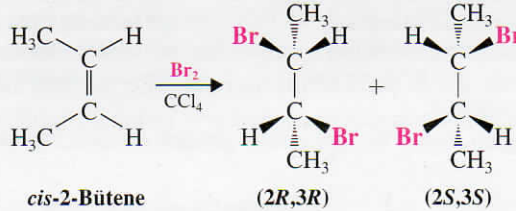
Başlangıç maddesinin belirli bir stereoizomerik şekli, ürünün özel bir stereoizomerik şeklini verecek bir yolla tepkime verirse, bu tür tepkime **stereoözümlüdür**. Bu, tepkimenin mekanizması belirli bir yolda, atomların konfigürasyonlarında değişiklik gerektirdiği için olur.

cis- ve *trans*-2-Bütenin bromla aşağıda gösterildiği gibi tepkime verdiğini düşününüz. *trans*-2-Bütene brom katıldığında ürün, bir mezo bileşiği olan, (2*R*,3*S*)-2,3-dibromobütandır. *cis*-2-Bütene brom katıldığında ürün, (2*R*,3*S*)-2,3-dibromobütan ve (2*R*,3*S*)-2,3-dibromobütanın bir rasemik şeklidir.

Tepkime 1



Tepkime 2



Başlangıç maddeleri olan *cis*-1-büten ve *trans*-2-büten stereoizomerdir, bunlar diastereomerlerdir. Tepkime 1'in ürünü, (2*R*,3*S*)-2,3-dibromobütan, bir mezo bileşiğidir ve tepkime 2'nin ürünlerinden her ikisinin de (enantiyomerik 2,3-dibromobütanlar) stereoizomeridir. Bu nedenle, tanım olarak her iki tepkime de stereoözümlüdür. Bir reaktantın (örneğin, *trans*-2-bütenin), bir stereoizomerik şekli bir ürün (mezo bileşiği) verirken reaktantın diğer stereoizomerik şekli (*cis*-2-büten) stereoizomerik olarak farklı olan bir ürün (enantiyomerler) oluşturur.

Eğer, bunların mekanizmalarını incelersek bu iki tepkimenin sonuçlarını daha iyi anlayabiliriz.

Aşağıdaki çerçeveli kısımda verilen ilk mekanizma, *cis*-2-bütenin nasıl brom katarak akiral olan bromonyum iyonu ara ürününü oluşturduğunu göstermektedir. (Bromonyum iyonu bir simetri düzlemine sahiptir. Onu bulabilir misiniz?) Bu bromonyum iyonları, daha sonra (a) yolu ya da (b) yoluyla bromür iyonlarıyla tepkimeye girer. Yol (a) ile yürüyen tepkime bir 2,3-dibromobütan enantiyomerini; yol (b) ile yürüyen tepkime ise diğer enantiyomeri oluşturur. Tepkime, her iki yoldan da aynı hızda meydana gelir, bundan dolayı da iki enantiyomer eşit miktarlarda oluşur (bir rasemik yapı olarak).



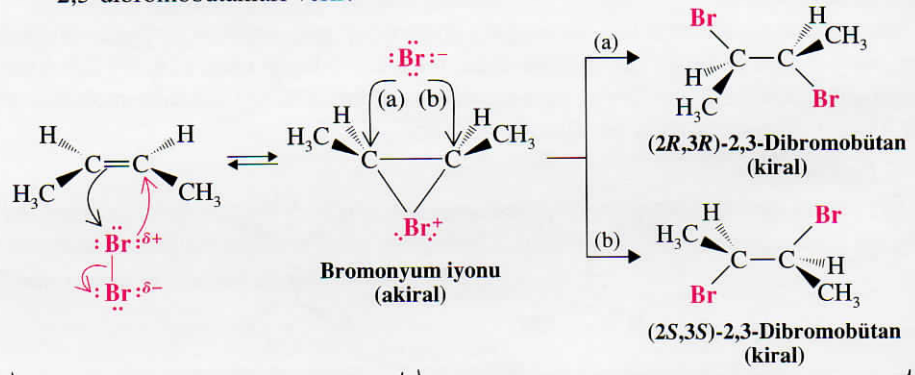
Stereoözümlülük

Çerçeveli kısımdaki ikinci mekanizma, *trans*-2-bütenin alt taraftan tepkimeye girerek kiral olan bir bromonyum iyonu ara ürününü nasıl oluşturduğunu göstermektedir. (Öteki taraftan olan tepkime, enantiyomerik bromonyum iyonunu oluşturur.) Bu kiral bromonyum iyonunun (veya enantiyomerinin) bir bromür iyonuyla (a) yolu ya da (b) yoluyla olan tepkimesi aynı bileşiği, *mezo*-2,3-dibromobütanı oluşturur.

Tepkimenin Stereokimyası

cis- ve *trans*-2-Bütene Brom Katılması

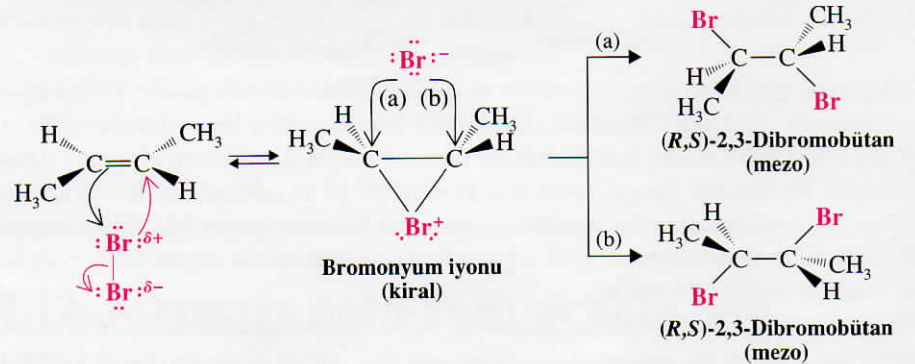
cis-2-Büten, brom ile aşağıdaki mekanizmayla tepkimeye girerek enantiyomerik 2,3-dibromobütanları verir:



cis-2-Büten, brom ile tepkime vererek bir akiral bromonyum iyonu ve bir bromür iyonu oluşturur. [Alkenin diğer yüzeyindeki (üst yüzey) tepkime aynı bromonyum iyonunu verecektir.]

Bromonyum iyonları bromür iyonları ile (a) ve (b) yollarıyla eşit hızlarda tepkime vererek eşit miktarlarda iki enantiyomer (yani bir rasamik yapı) oluşturur.

trans-2-Büten, brom ile tepkimeye girerek *mezo*-2,3-bromobütan oluşturur.



trans-2-Büten, brom ile tepkime vererek kiral bromonyum iyonlarını oluşturur. [Diğer yüzeydeki (üst yüzey) tepkime, burada gösterildiği gibi, bromonyum iyonunun enantiyomerini verecektir.]

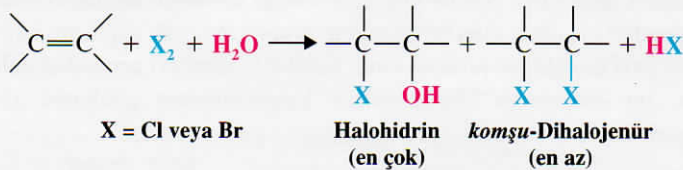
Bromonyum iyonları, (a) yolu ya da (b) yoluyla tepkimeye girdiğinde aynı akiral *mezo* bileşiğini oluştururlar. [Bromonyum iyonu ara ürününün enantiyomerinin tepkimesi aynı sonucu verecektir.]

Altbölüm 8.7’de, siklopentene brom katıldığında *trans*-1,2-dibromosiklopentanın bir enantiyomerinin oluşumuna ait bir mekanizmayı öğrendiniz. Şimdi, diğer enantiyomerin nasıl oluştuğunu gösteren bir mekanizma yazınız.

Problem 8.9

8.8 HALOHİDRİN OLUŞUMU

Eğer bir alkenin halojenlenmesi sulu çözelti içerisinde (karbon tetraklorür yerine) gerçekleştirilirse, toplam tepkimenin ana ürünü *komşu*-dihalojenür değildir; onun yerine **halohidrin** olarak adlandırılan bir **halo alkol** oluşur. Bu durumda, çözücünün molekülleri de bir reaktant olarak davranır.

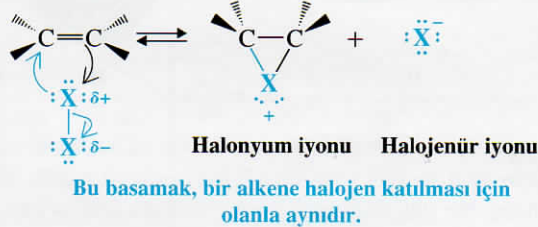


Halohidrin oluşumu aşağıdaki mekanizmayla açıklanabilir.

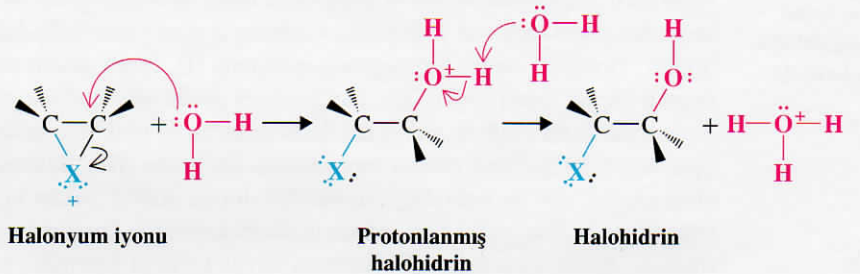
Tepkime için Bir Mekanizma

Bir Alkene Brom Katılması

1. Basamak



2. ve 3. Basamak



Bununla birlikte, burada bir su molekülü nükleofil olarak davranarak halkanın bir karbon atomuna atak yapar ve protonlanmış bir halohidrinin oluşumuna neden olur.

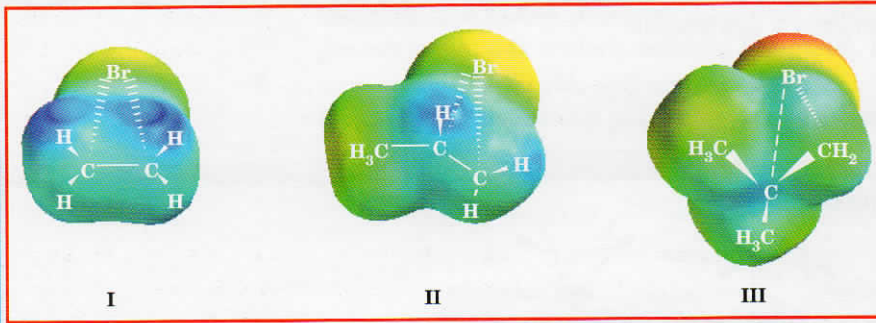
Protonlanmış halohidrin bir proton kaybeder (proton bir su molekülüne aktarılır). Bu basamak, halohidrin ve hidronyum iyonlarını oluşturur.

Birinci basamak, halojen katılması için olanla aynıdır. Bununla birlikte, ikinci basamakta bu iki mekanizma farklılaşır. Halohidrin oluşumunda, su molekülü nükleofil olarak hareket eder ve halonyum iyonunun bir karbon atomuna atak yapar. Üç üyeli halka açılır ve protonlanmış bir halohidrin oluşur. Daha sonra, bir protonun kaybedilmesi kendiliğinden halohidrin oluşumuna yol açar. (Bu tartışmaya sayfa 342 de devam edilecektir.)

Simetrik Olmayan Sübstitüe Bromonyum İyonlarında Yer Seçicilik: Eten, Propen ve 2-Metilpropenin Bromonyum İyonları.

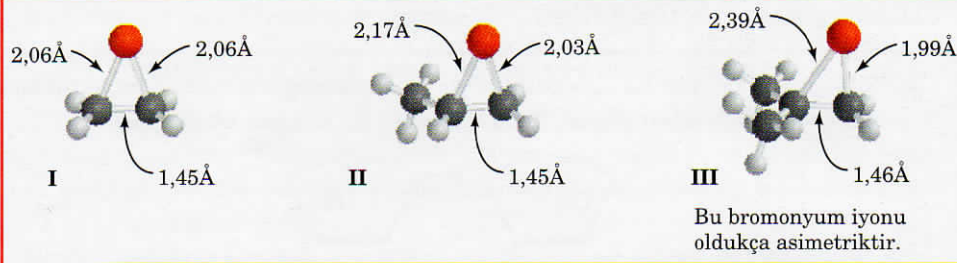
Bir nükleofil, bir bromonyum iyonuyla tepkimeye girdiğinde, Markovnikov konum kimyasına (İng. regiochemistry) göre katılma meydana gelir. Örneğin, bromohidrinlerin oluşumunda brom, en az sübstitüe olmuş karbon atomuna; hidroksil grubu (suyun nükleofilik atağından gelen) ise daha fazla sübstitüe olmuş karbon atomuna (yani bromonyum iyonunda daha fazla pozitif yük bulunduran karbona) bağlanır. Eten, propen ve 2-metilpropenden oluşmuş olan bromonyum iyonlarına, yük dağılımı, bağ uzunlukları ve en düşük boş moleküler orbitallerinin (LUMO) şekilleri açısından daha dikkatlice bakılırsa, bu etkenlerin Markovnikov katılmalarının gözlenen sonuçlarını desteklediği görülür.

Eten, propen ve 2-metilpropenin bromonyum iyonlarındaki elektron yoğunluğunun bağl dağılımı, bitişikteki hesaplanmış elektrostatik potansiyel haritalarında gösterilmektedir (Şekil 8.A). Daha önce kullandığımız elektrostatik potansiyel haritalarında olduğu gibi kırmızı, bağl negatif alanları; mavi ise bağl pozitif (veya daha az



Şekil 8.A Alkil gruplarının sayısı arttırıldıkça karbon daha fazla pozitif yük barındırabilir ve bromonun elektron yoğunluğunun daha azına katkıda bulunur.

negatif) alanları göstermektedir. Bu üç yapıdaki yük dağılımlarının haritasını çıkarmak için aynı mutlak renk ölçeği kullanılır, böylece, birbirleriyle doğrudan karşılaştırılabilirler. Bu yük yoğunluğu haritalarında açıkça göze çarpan özellik, bromonyum iyonlarında alkil gruplarının sayısının artmasıyla, daha fazla alkil grubuna sahip olan karbonun bromdan gelen elektron yoğunluğu yardımıyla olan kararlılığa daha az ihtiyaç gösterdiği. Örneğin, etenin bromonyum iyonunda (I), brom atomu elektron yoğunluğuna önemli ölçüde katkı sağlar. Bu, elektrostatik potansiyel haritasında, bromu yakın yerlerde daha fazla yeşil ve sarı (yani daha az kırmızı) renklerle belirtilmiştir. Diğer uçta olan 2-metilpropenden oluşan bromonyum iyonunda (III), üçüncül karbon önemli ölçüde pozitif yük barındırabilir ve bundan dolayı pozitif yükün büyük bir kısmı orada (elektrostatik potansiyel haritasında üçüncül karbondaki koyu maviyle gösterildiği gibi) toplanır. Brom, elektron yoğunluğunun büyük kısmını üzerinde (bromu yakın yerlerde kırmızı renkle gösterildiği gibi) tutar. Bu yapı, 2-metilpropenden oluşturulan bromonyum iyonunun, aslında karbon atomlarındaki bir üçüncül karbokasyonun yük dağılımına sahip olduğunu gösterir. Propenden oluşan, bir ikincil karbon atomuna sahip olan bromonyum iyonunun ise, bromdaki elektron yoğunluğundan, etende (I) olduğu kadar değilse de, II'de bromu yakın yerlerin daha hafif sarıyla gösterildiği gibi biraz yararlanır. Toplam olarak, bir nükleofil, sübstitüe bromonyum iyonları II ya da III'ün herhangi biriyle tepkimeye girdiğinde, Markovnikov konum kimyasına uygun olarak daha büyük pozitif yük taşıyan karbona atak yapar. Yani, su (bir nükleofil) II ile tepkimeye girdiğinde halohidrin ürün $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Br}$ ve su III ile tepkimeye girdiğinde halohidrin ürün $(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}_2\text{Br}$ 'dir (bkz. sayfa 342).



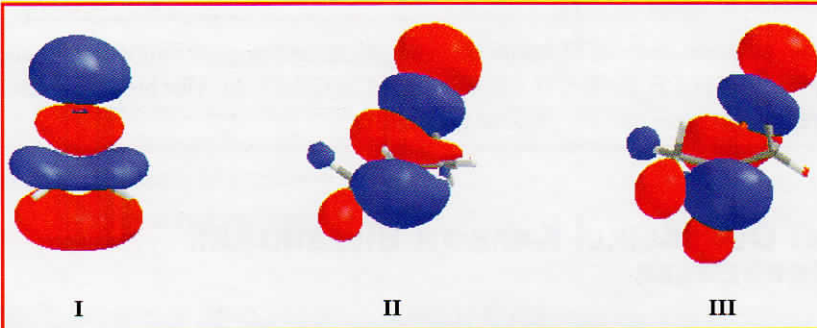
Şekil 8.B

Pozitif yükün kararlı kılınması için bromdan sağlanması gereken elektron yoğunluğu azaldıkça, merkez karbonundaki karbon-brom bağ uzunluğu (angstrom olarak verilmiştir) artar. İlave alkil grupları yükün kararlı kılınmasına yardım ettiğinden, bromdan daha az elektron yoğunluğu sağlanmasına gerek vardır.



ve bu değer 2,06 Å'dur. Propenin bromonyum iyonunda (II) ikincil karbonu kapsayan C—Br bağı 2,17 Å iken birincil karbon atomuyla olan bağı uzunluğu 2,03 Å'dur. İkincil karbon atomuyla olan bağı daha uzun olması, bromdan bu ikincil karbon atomuna olan elektron yoğunluğu katkısının daha az olmasıyla uyumludur, çünkü ikincil karbon, yükü birincil karbondan daha iyi barındırabilir. 2-Metilpropenin bromonyum iyonunda (III), üçüncül karbonu içeren C—Br bağı çok uzundur ve 2,39 Å olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan birincil karbonu içeren C—Br bağı ise 1,99 Å'dur. Bu durum, üçüncül karbondaki (aslında bir üçüncül karbokatyona benzer hale gelmiştir) yükü kararlı kılmak için bromdan gelen elektron yoğunluğu katkısının önemli ölçüde az olacağını, oysa birincil karbonla olan bağı tipik bir alkil bromür için beklenenle benzer olduğunu göstermektedir.

Son olarak, hesaplamalar, bu üç bromonyum iyonunun en düşük boş moleküler orbitallerinin, bu iyonların etkinliklerinin konum kimyasıyla da uyumlu olduğunu göstermektedir. Nükleofil içeren tepkimeler göz önüne alındığında elektrofilin LUMO'su, bir bağ oluşturduğunda nükleofilden gelecek olan elektron yoğunluğunu alan orbitali temsil eder.



Şekil 8.C

Bromonyum iyonuna bağlı alkil gruplarının sayısının artırılmasıyla, nükleofilden sağlanan elektron yoğunluğunun bulunacağı LUMO'nun lobu, çok daha fazla süstitüe olmuş olan karbona doğru kayar.



Şekil 8.C'de üç bromonyum iyonu için, her birinin LUMO'larının tam şekli gösterilmiştir (farklı renkler, basitçe, orbital lopların matematiksel fazını göstermektedir). Bununla birlikte, dikkatimizi üzerine yoğunlaştırdığımız LUMO'nun lopları, her birinde, bromonyum iyonunun üç üyeli halka kısmına zıttır (iyonun karbonlarının "altında"). Etenin bromonyum iyonunun LUMO'su (I), simetridir, C-Br bağ uzunlukları eşittir (2,06 Å).

nükleofilin atak yapabileceği iki karbona yakın olan LUMO lobunun eşit dağılımını gösterir. Nükleofil, etenin bromonyum iyonunun her iki karbon atomuna da kuşkusuz eşit bir şekilde bağlanır. Propenin bromonyum iyonunda (II), karşılık gelen LUMO lobunun daha fazla süstitüe olan karbon atomuyla birleşik olarak hacmin çoğuna sahip olması, nükleofilden sağlanan elektron yoğunluğunun en iyi burada barındırılacağını gösterir. Bu, gözlenen Markovnikov katılmasıyla uyumludur. Son olarak, 2-metilpropenin bromonyum iyonunda (III), üçüncül karbon atomuyla birleşik olan LUMO'nun bu lobu hemen hemen tüm hacme sahiptir ve gerçekten birincil karbonla hiç bir ilişkisi yoktur. Bu da, nükleofilin, üçüncül karbon atomuna gözlenen atağıyla uyumludur.